N° d'ordre 397

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR ÈS SCIENCES D'ÉTAT

MENTION SCIENCES APPLIQUÉES

par

Pierre LACAZE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉTECTION CHROMATOGRAPHIQUE PAR IONISATION HAUTE FRÉQUENCE

Soutenue le 9 juin 1970, devant la Commission d'examen

MM. P. MAURET — Président
R. LACOSTE
BUI Aï — (Maître de Recherches au C.N.R.S.)
A. MALDEREZ — (Ingénieur à la Société CEREG)

N° d'ordre 397

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES D'ÉTAT

MENTION SCIENCES APPLIQUÉES

par

Pierre LACAZE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉTECTION CHROMATOGRAPHIQUE PAR IONISATION HAUTE FRÉQUENCE

Soutenue le 9 juin 1970, devant la Commission d'examen

MM. P. MAURET — Président
R. LACOSTE
BUI Aï — (Maître de Recherches au C. N. R. S.)
A. MALDEREZ — (Ingénieur à la Société CEREG)

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

PERSONNEL ADMINISTRATION

M. MATHIS : Président du Conseil Transitoire de Gestion
M. AGID : Assesseur
M. LELUBRE : Assesseur

H O N O R A R I A T

M. CAPDECOMME ..... Doyen honoraire, Recteur honoraire.
M. DELTHEIL ..... Recteur honoraire, Doyen honoraire. Professeur honoraire.
M. DUPOUY ..... Doyen honoraire, Membre de l'Institut Directeur général honoraire du C.N.R.S.
M. DURAND ..... Doyen honoraire.
M. FOUCHE ..... Professeur honoraire.
M. GAUSSENS ..... Professeur honoraire, correspondant de l'Institut.
M. JACQUES ..... Professeur honoraire.
M. MIGNONAC ..... Professeur honoraire.
M. MORQUER ..... Professeur honoraire, correspondant de l'Institut.
M. SECONDAT ..... Professeur honoraire
M. VANDEL ..... Professeur honoraire, Membre de l'Institut.
M. TEISSIE-SOLIER..... Professeur honoraire.

P R O F E S S E U R S

M. ESCANDE ..... Mécanique des fluides, Membre de l'Institut.
M. DUPOUY ..... Physique, Membre de l'Institut.
M. CASTERAS ..... Géologie, Correspondant de l'Institut
M. BEDOS ..... Chimie.
M. CAPDECOMME ..... Minéralogie.
M. DUPIN ..... Radioélectricité.
M. NOUVEL ..... Biologie Générale.
M. GALLAIS ..... Chimie, Correspondant de l'Institut.
M. DURAND ..... Physique.
M. FERT ..... Physique.
M. DIEHL ..... Agronomie.
M. LESBRE ..... Chimie Organique.
M. BRUNEL ..... Physiologie Végétale.
M. LALAGUE ..... Mathématiques générales.
M. DESSENS ..... Physique du globe, correspondant de l'Institut.
M. BOUIGUE .....Astronomie.
M. COUCHET ..... Physique.
M. LEJEUNE ..... Chimie.
M. LASCOMBES ..... Botanique.
M. ASSELINEAU..... Chimie Biologique.
M. MAURET ..... Chimie Systématique.
M. AGID ..... Physiologie.
M. MONTANT ..... Cryptogamie.
M. GAUTIER ..... Physique.
M. CRUMAYROLLE..... Mathématiques.
M. GOURINARD ..... Géologie.

M. HURON ..... Mathématiques Appliquées.
M. MARGULIS ..... Pédologie.
M. TRICHE ..... Chimie Analytique et spectographie
M. LEDOUX ..... Zoologie appliquée.
M. RIVALS ..... Agriculture.
M. PERRIER ..... Physique.
M. MATHIS ..... Chimie.
M. ORLIAC ..... Géochimie et Minéralogie.
M. LAFOURCADE ..... Physique.
M. ANGELIER ..... Zoologie.
Melle de FERRE..... Botanique.
M. FARRAN ..... Minéralogie et Géotechnique.
M. LAUDET ..... Physique théorique et Calcul Numérique
M. SERFATY ..... Biologie animale.
M. NOUGARO ..... Hydraulique générale et appliquée.
M. LAGASSE ..... Electrotechnique.
M. GARDY ..... Génie Chimique.
M. BLANC ..... Physique Nucléaire.
M. BIREBENT ..... Electronique Appliquée.
M. VOIGT ..... Chimie Minérale.
M. LEREDDE ..... Botanique.
M. LELUBRE ..... Géologie.
M. TROCHAIN ..... Botanique.
M. MASDUPUY ..... Chimie.
M. PULOU ..... Minéralogie.
M. CAMBOU ..... Physique Spatiale.
M. MIQUEL ..... Chimie.
M. LACOSTE ..... Electrotechnique.
M. THIBAULT ..... Mécanique rationnelle et appliquée.
M. MONTEL ..... Chimie Physique et Electrochimie.
M. MASCART ..... Mathématiques.
M. MEDIONI ..... Psychophysiologie.
M. THIRRIOT ..... Hydrodynamique E.N.S.E.I.H.T.
M. BRENON ..... Géologie.
M. LAFON ..... Calcul Différentiel et Intégral.
M. RAYNAUD P..... Physiologie Animale.
M. ZALTA ..... Chimie Biologie.
M. SEVELY ..... Electrotechnique.
M. POMMIEZ ..... Mathématiques.
M. REY ..... Biologie Végétale.
M. COULOMB ..... Physique.
M. TRINQUIER ..... Physique.
M. MARONI ..... Chimie.
M. BEETSCHEN ..... Biologie générale.
M. GRUAT ..... Mécanique des Fluides (Hydraulique).

P R O F E S S E U R S A S S O C I E S

M. MANSOUR.
M. SAKUMA.

P R O F E S S E U R S S A N S C H A I R E

M. HAMANT ..... Botanique.
Mme BRUNEL ..... Physiologie végétale.
Melle BERDUCOU..... Physiologie végétale.
M. PICCA ..... Physique.
M. MERIC ..... Mathématiques appliquées.
Mme LEGAL ..... Zoologie.
M. BUGAREL ..... Génie Chimique.
M. MIROUSE ..... Géologie.
M. PILOD ..... Physique.
M. LARROQUE ..... Physique.
M. BARRANS ..... Chimie.
Mme LAFON ..... Mathématiques.
Melle LAPEYRE..... Mathématiques (Informatique)
M. DAT ..... Mécanique des Fluides
M. JEANNIN ..... Chimie Minérale.
M. BERTRAND ..... Chimie.
M. SATGE ..... Chimie Organique.
M. DESQ ..... Mathématiques.
M. MAHENC ..... Chimie.
M. LATTES ..... Chimie.
M. ROCARD ..... Electronique.
M. DEGEILH ..... Physique.

PROFESSEURS SANS CHAIRE (Suite)

M. FALLOT ..... Biologie végétale, (Viticulture et arboriculture)
M. POILBLANC ..... Chimie.
M. TOUZE ..... Physiologie végétale.

M. FRASNAY ..... Mathématiques.
M. CASSAGNAU ..... Zoologie.
M. GUERIN ..... Mathématiques.

MAITRES DE CONFERENCES

M. BLANCHARD ..... Mathématiques.
M. HOFFMANN ..... Electronique.
M. BITSCH ..... Zoologie.
M. FONTAN ..... Physique Nucléaire.
M. PESCIA ..... Physique.
M. SICARD ..... Biologie bénétique.
M. CAUSSINUS ..... Mathématiques Appliquées.
M. DE LOTH ..... Chimie Physique.
M. MARTY ..... Physique industrielle.
M. BAUDRAS ..... Chimie Biologique.
M. DURAND Ph..... Physique.
M. LEFEUVRE ..... Electronique E.N.S.E.I.H.T.
M. SOUQUET ..... Géologie.
M. SAPORTE ..... Physique.

M. ATTEIA ..... Mathématiques.
M. ENJALBERT ..... Chimie.
M. IMBERT ..... Psychophysiologie.
M. SCHNEIDER ..... Biologie cellulaire.
M. ANGELINO ..... Génie Chimique.
M, DABOSI ..... E.N.S.C.
M. ETTINGER ..... Mathématiques.
M. CALVET ..... Mécanique des Fluides (E.N.S.E.I.H.T.)
M. PAGANI ..... Physique.
M. CUPPENS ..... Mathématiques.
M. MATHIEU ..... Chimie Analytique.
M. TRANNOY ..... Physique (E.N.S.E.I.H.T.)
M. CASTAGNETTO ..... Mathématiques (E.N.S.E.I.H.T.)

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. PUN
M. PARKS

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. BEAUFILS..... Informatique
M. DARROZES..... Mécanique.
M. OLIVIER ..... Mathématiques.
Melle BARBANCE..... Mathématiques.

PERSONNEL DE LA FACULTE AFFECTE A L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. ROQUES ..... Chimie Industrielle.
M. GRATELOUP ..... Génie Electrique.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. CASSIGNOL ..... Génie Electrique.
M. COLLETTE ..... Physique.
M. MASO ..... Génie Civil.

MAITRES DE CONFERENCES

M. FAGET ..... Physique.
M. TRUCHASSON..... Mécanique.
M. SCHUTTLER..... Physique.
M. MIRA ..... Génie Electrique.

M. LETURCQ ..... Génie Electrique.
M. SIRIEYS ..... Génie Civil.
M. DURAND G. ..... Chimie.
M. CARRARA ..... Physique.

PERSONNEL AFFECTE A L'INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE DE TOULOUSE

MAITRES DE CONFERENCES

M. MARTIN ..... Génie Electrique
M. THENOZ ..... Minéralogie

M. PERENNOU ..... Informatique.

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. REY ..... Génie Electrique.

ADMINISTRATION

M. PRINEAU ..... Conseiller Administratif des Services Universitaires.

A mes Parents, à ma Femme,
à mes Filles Nathalie et Caroline,
avec toute mon affection.

"Douter de tout ou tout croire, ce sont deux solutions également commodes, qui l'une et l'autre nous dispensent de réfléchir".

Henri POINCARE, La Science et l'Hypothèse.
(Introduction)

Monsieur le Professeur P. MAURET, Directeur du Laboratoire de Chimie Systématique à la Faculté des Sciences de Toulouse, a constamment suivi mon travail en me faisant bénéficier de ses précieux conseils et de son expérience. Qu'il veuille trouver dans ce mémoire l'aboutissement de ses nombreux encouragements et de son inlassable sollicitude, pour lesquels je lui exprime ma plus respectueuse et profonde gratitude.

Monsieur le Professeur R. LACOSTE, Sous-Directeur du Laboratoire de Génie Electrique à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electronique, d'Informatique et d'Hydraulique de Toulouse, m'a fait le grand honneur d'examiner mon travail et de participer au Jury de cette Thèse. Ses remarques, critiques et suggestions ont fortement contribué à l'élaboration de ce mémoire. Je le prie d'accepter ma très vive et très respectueuse reconnaissance.

Monsieur BUI AI, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, a bien voulu s'intéresser à mon étude et faire partie du Jury de cette Thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes remerciements les plus vifs.

Monsieur A. MALDEREZ, Ingénieur Chef des Produits d'Analyse, à la Compagnie Européenne de Régulation a suivi ce travail au cours de ses différentes étapes. Ses remarques très constructives ont permis d'approfondir certains aspects du sujet. Je lui en suis très reconnaissant et l'en remercie très vivement.

Messieurs N. INCHAUSPE et C.T. HUYNH, Directeurs des Laboratoires de Chimie-Physique et d'Electronique au Centre de Recherches à Pau de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, m'ont proposé cette recherche. Leurs aimables collaborations ont été pour moi une aide très précieuse. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de toute ma gratitude.

J'exprime ma déférente reconnaissance à Monsieur L. ARNAUD Administrateur-Directeur de la Compagnie Européenne de Régulation qui a facilité ma tâche en me permettant d'utiliser les installations du Laboratoire de Recherches Chromatographiques de la Société Electronique et Mécanique d'Aquitaine à Pau où la majeure partie de ce travail a été réalisée.

Mes remerciements s'adressent également à tous les Ingénieurs et Techniciens qui m'ont aidé et tout particulièrement à Monsieur LAMY avec qui j'ai eu de nombreuses et très fructueuses discussions.

TABLE DES MATIERES

NOTATIONS UTILISEES

REMARQUE IMPORTANTE

INTRODUCTION ..... Page 1

CHAPITRE I - LES DETECTEURS CHROMATOGRAPHIQUES 3

I.1. Détecteurs par conductibilité thermique 7

I.2. Détecteurs à ionisation 10

I.2.1. Détecteurs à ionisation sous basse pression 10
I.2.2. Détecteur à ionisation β 14
I.2.3. Détecteur à capture d'électrons 16
I.2.4. Détecteur par ionisation de flamme 18

I.3. Détecteurs à ionisation par haute fréquence .. 20

I.3.1. Historique 20
I.3.2. Détecteur de TURNER, 1958 22
I.3.3. Détecteur de KARMEN et BOWMAN, 1959 ... 22
I.3.4. Détecteur de HAMPTON, 1965 23
I.3.5. Détecteur de WINEFORDNER, 1961 23
I.3.6. Détecteur de WINEFORDNER, 1965 25
I.3.7. Détecteur de WINEFORDNER, 1968 27

I.3.7.1. Détecteur par différence de fréquence 27
I.3.7.2. Détecteur par différence de potentiel 30

CHAPITRE II - ETUDE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL 33

II.1. L'oscillateur haute fréquence 37

II.2. Les cellules à ionisation 39

II.2.1. Les cellules en verre 39
II.2.2. Les cellules en plexiglas 39
II.2.2.1. Premier type 39
II.2.2.2. Deuxième type 39

II.3. La colonne chromatographique 43

II.4. Gaz vecteur 44

II.5. Détecteur 44

II.5.1. Choix des grandeurs électriques .. 44
II.5.2. Interprétation qualitative 49
II.5.2.1. Hypothèse de la seule variation de capacité .. 50
II.5.2.2. Hypothèse d'une modification de la nature du plasma 52

CHAPITRE III - PERFORMANCES 57

III.1. Cellule de verre 60

III.1.1. Stabilité 60
III.1.2. Sensibilité 64
III.1.3. Fidèlité 71
III.1.4. Linéarité 73

III.2. Cellule de plexiglas 1er type 76

III.2.1. Stabilité 76
III.2.2. Linéarité 78
III.2.3. Sensibilité 80

III.3. Cellule de plexiglas 2ème type 83

III.3.1. Recherche de la fréquence optimale 83
III.3.2. Influence de la position du plasma à l'intérieur de la cellule 90
III.3.3. Influence de la température et de l'humidité 94
III.3.4. Présentation d'analyses obtenues avec cette cellule 96

CONCLUSION 103

BIBLIOGRAPHIE 109

NOTATIONS UTILISEES

a : coefficient d'absorption des électrons du soluté (détecteurs à capture d'électrons).

A_i : aire du pic chromatographique.

C : capacité de la cellule à ionisation dans le vide.

C_i : concentration du soluté.

C_g : capacité de la cellule en présence de gaz vecteur ionisé.

C_m : capacité de la cellule en présence de soluté.

C_o : capacité d'accord du circuit oscillant.

C_1 : capacité de la cellule en présence de gaz vecteur neutre.

C_2 : augmentation de capacité due à l'ionisation du gaz vecteur.

C_3 : augmentation de capacité due au soluté.

d_R : distance de rétention non corrigée.

D_m : débit du gaz vecteur mesuré.

D_r : débit réel du gaz vecteur.

e : espace interélectrodes.

E_o : champ électrique appliqué.

f_g : fréquence d'accord en présence de gaz vecteur ionisé.

f_m : fréquence d'accord en présence de soluté.

f_o : fréquence de base.

h : amplitude crête à crête du bruit de fond.

h' : dérive de la ligne de base.

H : hauteur du pic.

i : courant d'ionisation (détecteurs à capture d'électrons).

Ip_g : courant de plaque correspondant à C_g et f_g.

Ip_m : courant de plaque correspondant à C_m et f_m.

j_{tot} : densité de courant.

k : constante de Boltzmann.

k' : constante liée à la géométrie de la cellule. (détecteurs à capture d'électrons).

L : self inductance ou longueur de la chambre d'ionisation.

m_e : masse de l'électron.

m_i : masse de l'échantillon.

M : masse moléculaire du gaz.

$\mathscr{N}$: nombre d'Avogadro.

p : pression de vapeur d'eau.

p_c : pression dans la cellule.

P : pression atmosphérique.

q : charge de l'électron.

r : nombre de plateaux théoriques.

R : rayon du volume intérieur de la cellule.

s_e : sensibilité de l'enregistreur.

S_D : sensibilité du détecteur en cm^3 x mv/mg .

S'_D : sensibilité du détecteur en cm^3x mv /ppm.

T : température absolue.

t_R : temps de rétention.

v : vitesse de l'électron.

v_p : vitesse de la bande d'enregistrement.

W_b : largeur du pic à la base.

α : polarisabilité du gaz.

ε_g : constante diélectrique du gaz vecteur ionisé.

ε_m : constante diélectrique dûe au soluté.

ε_r : constante diélectrique relative.

ε_s : constante diélectrique propre du soluté.

θ_e : température extérieure.

θ_c : température de la colonne.

λ : longueur d'onde.

Λ : longueur caractéristique de la décharge .

μ : moment dipolaire permanent du gaz.

ν_c : fréquence des collisions électrons-neutres.

ρ' : masse spécifique du gaz.

ω : pulsation du champ électrique appliqué.

REMARQUE IMPORTANTE :

La reproduction intégrale par réduction photographique des chromatogrammes originaux n'a pas permis l'inscription sur chacun d'eux les diverses conditions expérimentales. Nous avons cependant noté les plus caractéristiques. La lecture de tous ces chromatogrammes doit s'effectuer en allant de droite à gauche

INTRODUCTION

La connaissance des concentrations des mélanges gazeux est une des informations physico-chimiques les plus recherchées dans l'industrie moderne, tant pour l'amélioration constante des rendements que pour l'élaboration de nouvelles techniques de production de haute qualité.

Pour illustrer ce fait, prenons quelques exemples parmi les plus significatifs.

La principale impureté du mélange de synthèse de l'ammoniaque est l'oxyde de carbone. En abaissant sa concentration de 0,2 % à 2 ppm, on améliore considérablement le rendement de la synthèse grâce à une pression de fonctionnement plus faible et une durée de vie du catalyseur beaucoup plus élevée.

Dans la fabrication du polyéthylène par synthèse à haute pression, la présence d'oxygène doit être inférieure à 5 ppm et celle de l'acétylène inférieure à 10 ppm pour éviter une décomposition explosive, d'autant plus dangereuse que la synthèse s'effectue à plus de 1000 bars.

L'industrie atomique est bien plus exigeante encore puisque dans le graphite des piles certaines impuretés absorbant les neutrons, en particulier l'azote, doivent être absolument éliminées.

Parmi les méthodes d'analyse qui permettent de connaître avec précision les concentrations des mélanges gazeux, la chromatographie en phase gazeuse occupe une place très importante.

On sait qu'elle utilise la propriété qu'ont certains corps, appelés adsorbants, de retenir sélectivement les constituants d'un mélange gazeux en fonction de leur structure moléculaire. Introduit dans une colonne contenant de tels adsorbants, le mélange est entraîné grâce à un

gaz, appelé vecteur, circulant en permanence à travers cette colonne. La présence des divers constituants du mélange gazeux, qui sortent de la colonne de séparation à des instants différents, est décelée à l'aide de détecteurs. Ces appareils fournissent un signal électrique qui, convenablement enregistré, est représentatif de la concentration de chaque constituant du mélange gazeux soumis à l'analyse.

A l'heure actuelle, la détection par conductibilité thermique, seule utilisable pour l'analyse des principaux gaz industriels (He, H_2, Ar, O_2, N_2, CO, CO_2 etc ...),s'avère d'une sensibilité très insuffisante pour des concentrations inférieures à 100 ppm.

Le présent travail a pour objet de rendre compte de la conception, de l'étude et de la mise au point d'un nouveau détecteur chromatographique beaucoup plus sensible, mettant en oeuvre le phénomène d'ionisation par haute fréquence.

Dans ce mémoire, nous allons présenter successivement :

- l'étude comparative des différents détecteurs chromatographiques et, plus particulièrement, celle des détecteurs à ionisation par haute fréquence.

- le dispositif que nous avons expérimenté ainsi qu'une interprétation qualitative de son mécanisme de réponse.

- les diverses performances obtenues avec ce dispositif, plus particulièrement dans le domaine de l'analyse des traces.

CHAPITRE I

LES DETECTEURS CHROMATOGRAPHIQUES

I - LES DETECTEURS CHROMATOGRAPHIQUES

Dans le domaine des méthodes d'analyse, la chromatographie en phase gazeuse présente l'avantage de doser successivement, avec un seul appareil, tous les composants d'un produit par séparation de ceux-ci dans le temps. Elle fournit une information graphique sous forme de pics dont l'aire est représentative de la concentration de chaque constituant.

L'usage, depuis quelques années, de chromatographes industriels qui effectuent des analyses automatiques avec des échantillons prélevés directement sur les circuits de processus continu de fabrication, dans les industries chimiques, pétrochimiques, gazières ou sidérurgiques a permis de maîtriser totalement les techniques d'élaboration des produits finis et de tendre vers un rendement optimum des unités. Ces progrès n'ont été, cependant, réalisés qu'à la suite de la mise au point de moyens de détection de plus en plus sensibles et sûrs. Les différents systèmes sont consignés dans le tableau I, à l'exception des détecteurs abandonnés à l'heure actuelle ou de ceux présentant un caractère trop spécifique (par exemple les détecteurs biologiques).

TABLEAU I

Les Détecteurs Chromatographiques.

Principales méthodes quantitatives	Utilisation en chromatographie industrielle AUTOMATIQUE (*)
Conductibilité thermique	(*)
Ionisation haute tension sous basse pression	
Ionisation β	(*)
Capture d'électrons	
Ionisation de flamme	(*)
Ionisation par haute fréquence	
Autres méthodes	**Références**
Réaction chimique à la sortie du chromatographe	(1)
Séparation sur couches minces	(2,3)
Spectrométrie infra-rouge	(4,5,6)
Spectrométrie de masse	(7 à 18)
Pyrolyse	(19)
Radioactivité	(20 à 28)
Capture d'électrons (spécifiques)	(24 à 27)
Ionisation de flamme (spécifiques)	(28 à 31)

Avant d'aborder notre propre contribution à la recherche d'un détecteur à ionisation par haute fréquence, nous étudierons, pour mieux la situer, les différents types de détecteurs chromatographiques QUANTITATIFS en les classant sous trois rubriques :

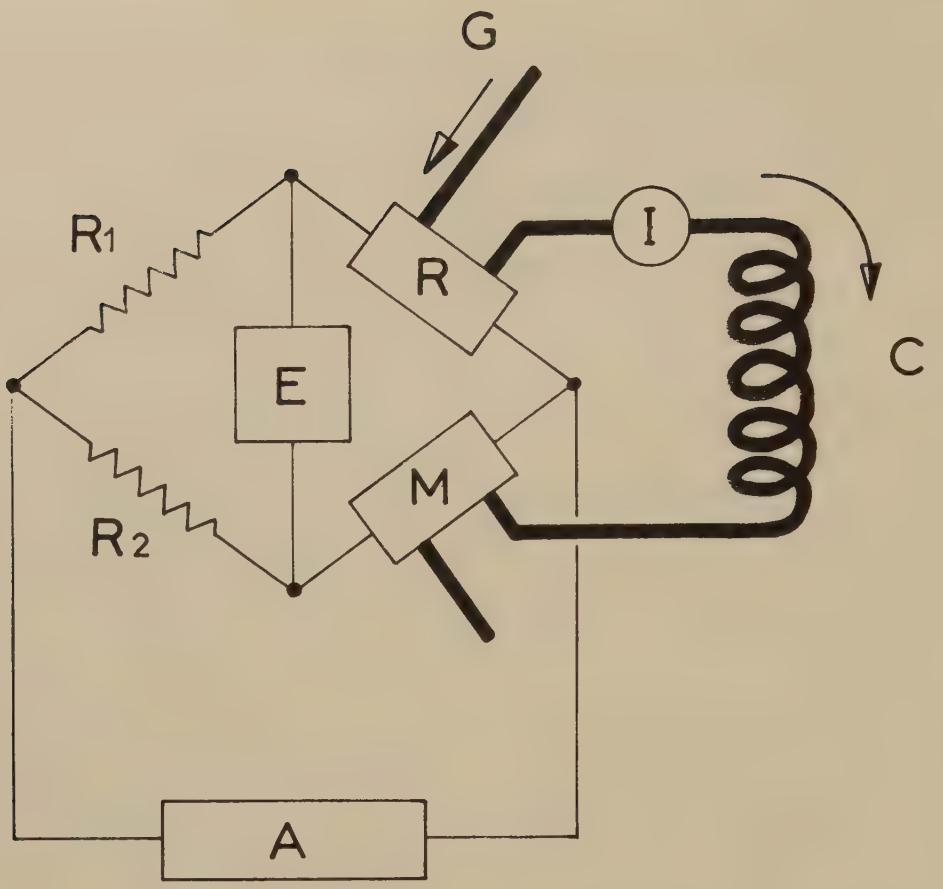
- les détecteurs par conductibilité thermique ou catharomètres très employés en chromatographie industrielle automatique.

- les détecteurs à ionisation qui permettent, en général, l'observation de concentrations extrêmement faibles, parfois de l'ordre d'une partie par million (1 ppm), tels le détecteur à ionisation de flamme ou le détecteur à ionisation β, utilisés en chromatographie industrielle automatique.

- les détecteurs à ionisation par haute fréquence sur lesquels nous nous attarderons davantage puisqu'ils se révèlent d'une très haute sensibilité dans l'analyse des traces des gaz industriels (He, H_2, Ar, O_2, N_2, CO, CO_2 etc ...). Ils donnent un signal électrique , utilisable sans amplification, en relation directe avec la concentration des constituants des mélanges gazeux : ceci est un grand avantage pour l'utilisation d'un équipement analytique automatique.

I.1. DETECTEURS PAR CONDUCTIBILITE THERMIQUE.(32 à 34)

Un fil résistant, placé dans le flux du gaz vecteur, à l'intérieur d'une cellule appelée "catharomètre", est parcouru par un courant constant. Les variations de composition des mélanges gazeux, et par suite les variations de leur conductibilité thermique, entraînent un refroidissement plus ou moins important de l'élément chauffé. Cette modification de température provoque une variation de la résistance mesurée à l'aide d'un pont de Wheastone. La figure 1 illustre le schéma de principe.



I chambre d'injection
C colonne de séparation
M cellule de mesure
R cellule de référence
G gaz vecteur
R_1, R_2 résistances fixes
A alimentation stabilisée
E enregistreur

Fig. 1 Détecteur à conductibilité thermique .

Cette méthode, universellement utilisée, présente cependant plusieurs inconvénients :

- Elle ne permet d'étudier des mélanges de toutes natures que si la concentration des constituants est supérieure à 100 ppm environ, ce qui élimine toutes les analyses de traces.

- La sensibilité est faible, même si elle est accrue avec des thermistances, convenablement appariées, plus sensibles aux écarts de température. Si elle est plus élevée avec des filament très chauds, on est cependant limité par la diminution de leur durée de vie.

  Indiquons que l'on a proposé récemment de remplacer filament et thermistances par des éléments détecteurs actifs, diodes ou transistors (35).

- Il faut une alimentation stabilisée de bonne qualité et le courant d'alimentation est choisi en fonction du gaz vecteur.

- La géométrie des catharomètres est d'une importance capitale pour la stabilité de la ligne de base. Une certaine condensation peut en effet se produire et encrasser le détecteur. Ceci est d'autant plus gênant que le nettoyage du système est très délicat.

I.2. DETECTEURS A IONISATION.

Avec les détecteurs à ionisation, on découvre le domaine de la détection ultra-sensible. Ils diffèrent entre eux principalement par la méthode de création des ions. Ces derniers sont recueillis sur des électrodes. Le courant créé est directement lié à la quantité d'ions formés.

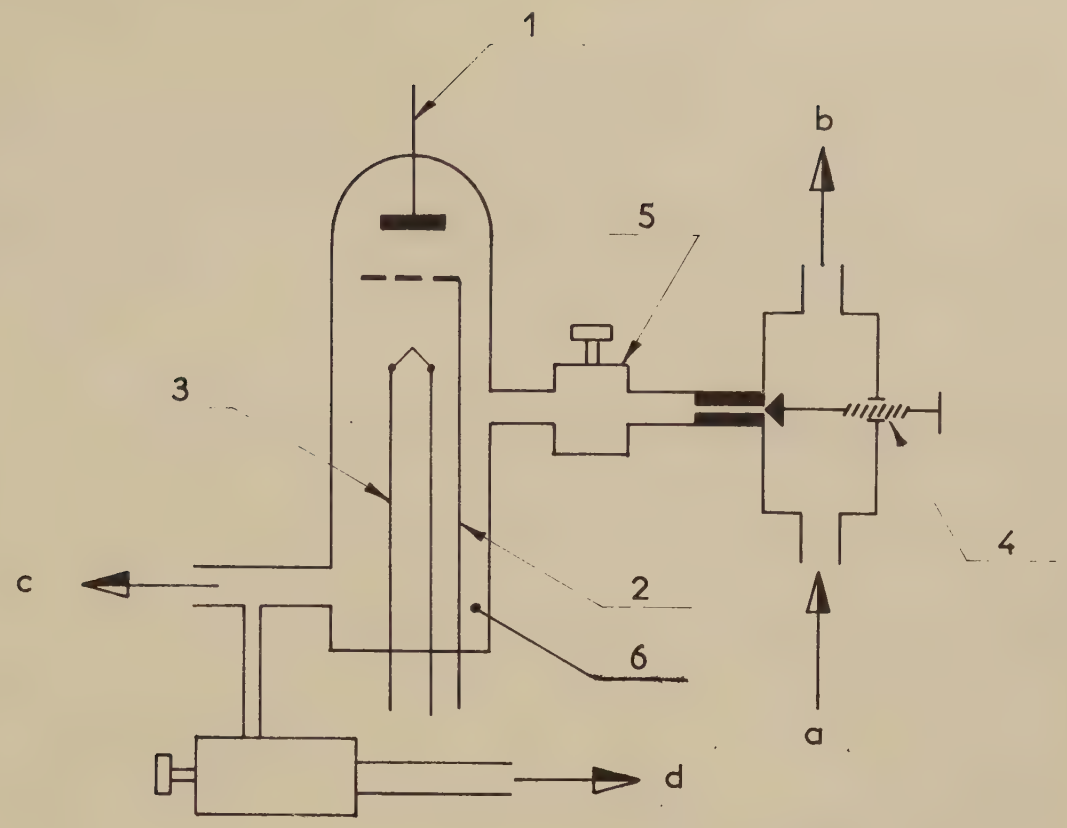
I.2.1. Détecteurs à ionisation sous basse pression.(36 à 42)

L'énergie mise en jeu pour rendre le gaz conducteur doit être égale ou supérieure à l'énergie nécessaire à l'ionisation des molécules du gaz.

Le tableau II rappelle les potentiels d'ionisation de quelques gaz (43).

On réalise une ionisation sélective du composant en choisissant comme vecteur un gaz dont le potentiel d'ionisation est élevé. Tous les corps organiques ayant un potentiel d'ionisation compris entre 8 et 14 eV, l'hélium, l'argon et l'azote sont les gaz vecteurs les plus appropriés.

Deux dispositifs principaux fonctionnent sous basse pression. La figure 2 représente schématiquement le premier cas. L'énergie des électrons émis par un filament chauffant est réglée par l'ajustement des potentiels de grille et de plaque de façon que le gaz vecteur ne soit pas ionisé, toutes les autres substances devenant ionisables. Les ions positifs gazeux sont collectés à la plaque, les électrons à la grille. Le courant grille-plaque résultant est représentatif de la concentration des solutés.



a	gaz vecteur	1	Plaque
b	vers les collecteurs	2	Grille
c	collecteur refroidi et jauge de Mac Léod	3	Filament chauffé
		4	Fuite réglable
d	collecteur refroidi et pompe à vide	5	Valve en téflon
		6	Cellule

Fig. 2 Détecteur d'ionisation à filament chauffé .

TABLEAU II

Les potentiels d'ionisation.

Gaz	Potentiel d'ionisation en eV
Hélium	24,6
Néon	21,5
Azote	15,6
Hydrogène	15,4
Argon	15 11,5 (a)
Oxyde de carbone	14,1
Gaz carbonique	13,8
Méthane	13,1
Oxygène	12,1
Ethane	11,7
Acétylène	11,4
Ethylène	10,6
Autres gaz organiques	8 à 10,5

(a) état métastable

Dans le deuxième cas, on crée une différence de potentiel élevée entre deux armatures métalliques placées dans une cellule fonctionnant comme un tube cathodique. Celle-ci comporte une entrée très étroite pour le passage d'un échantillon de gaz vecteur et des produits prélevés en très petite quantité à la sortie de la colonne de séparation.

Dans les deux cas la sortie de la cellule est reliée à une pompe à vide et à une jauge de Mac Léod.

Ces deux méthodes présentent de graves inconvénients :

- Le premier provient du fait que la basse pression (4 à 5 Torrs) est peu compatible avec une analyse chromatographique en continu.

- Ensuite, la difficulté de réglage des fuites et les fluctuations de la pompe à vide entraînent un bruit de fond trop élevé.

- Le signal électrique obtenu doit être amplifié.

- Dans certains cas, pour obtenir une décharge stable, les auteurs font état de la nécessité d'injecter dans la cellule d'ionisation de l'air ou une autre substance maintenu à une température constante et dont le taux d'humidité doit être parfaitement défini.

-Enfin, les produits organiques se déposent dans le détecteur, altérant rapidement son fonctionnement.

I.2.2. Détecteur à ionisation β. (44 à 55)

Le détecteur se présente sous la forme schématique de la figure 3.

L'ionisation de l'argon est provoquée par le rayonnement provenant d'une source radioactive. Les électrons créés lors de cette première réaction et accélérés sous l'influence d'un fort champ électrique (de l'ordre de 500 à 2000 V/cm) forment des ions d'argons métastables. A la suite des chocs de ces ions métastables avec les molécules organiques, il se produit des paires d'ions qui fournissent un courant. Celui-ci, convenablement détecté, peut être enregistré. Eventuellement il est nécessaire d'amplifier le signal.

Les sources radioactives les plus utilisées sont :

^{90}Sr, ^{3}H, ^{85}Kr, ^{147}Pm, ^{63}Ni, RaD.

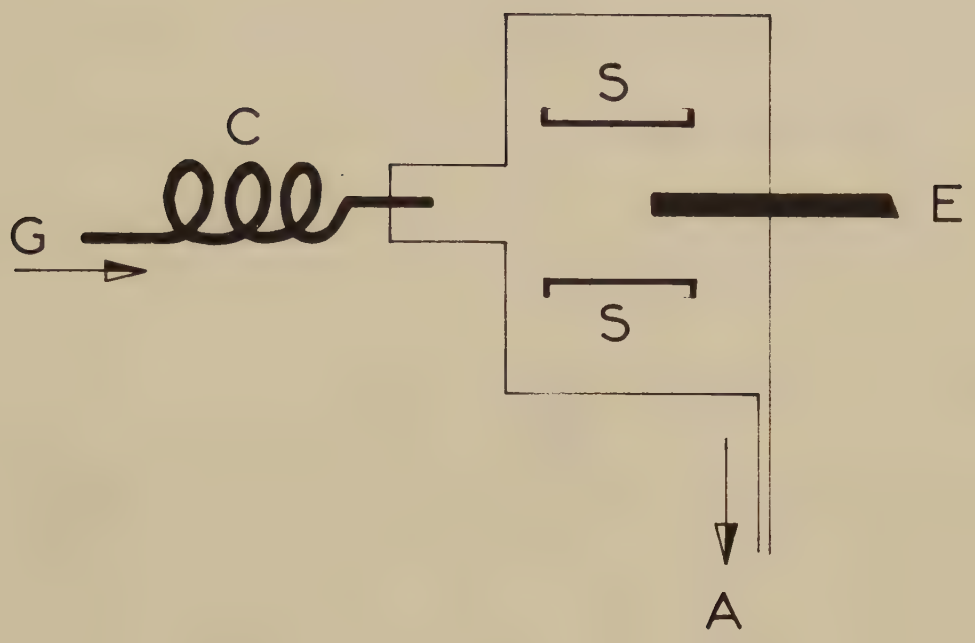
Par la suite on a remplacé l'argon par de l'hélium et donné à ce détecteur le nom de "cross section detector" ou de "détecteur β". Dans ce cas le processus physique qui se développe peut être décrit ainsi :

$$\text{Hélium} + \text{rayon } \beta \longrightarrow He^{+} + e^{-}(\text{primaires}) \qquad (I.1)$$

$$He^{+} + e^{-} \xrightarrow[\text{la haute tension}]{\text{accélérés par}} He^{++}_{\text{métastable}} + e^{-}(\text{secondaires}) \qquad (I.2)$$

$$He^{++} + AB\ (\text{molécule organique}) \longrightarrow He + A^{+} + B^{+} \qquad (I.3)$$

Ces derniers ions se trouvent à l'origine du courant observé.



G Gaz vecteur + échantillon
C Colonne de séparation
S Source radioactive
E Electrode (≃ -300 v)
A Evacuation à l'air libre

Fig. 3 Détecteur à ionisation β .

Les principaux inconvénients peuvent être énumérés comme suit :

- Le volume mort du détecteur est trop important.

- Il est nécessaire d'employer du gaz vecteur très sec.

- La source radioactive doit être changée assez fréquemment.

- La réponse n'est linéaire que dans un intervalle étroit, souvent compris entre 100 et 1000 ppm.

I.2.3. Détecteur à capture d'électrons.(56 à 64)

L'appareil est semblable au précédent mais on utilise l'azote dont l'ion N_2^+ ne donne pas lieu à une recombinaison rapide avec les électrons libres. Ceux-ci vont alors se fixer sur les molécules organiques :

$$\text{rayon } \beta + N_2 \longrightarrow N_2^+ + e^- \text{ libre} \qquad (I.4)$$

$$e^- \text{ libre} + AB \longrightarrow (AB)^- \qquad (I.5)$$

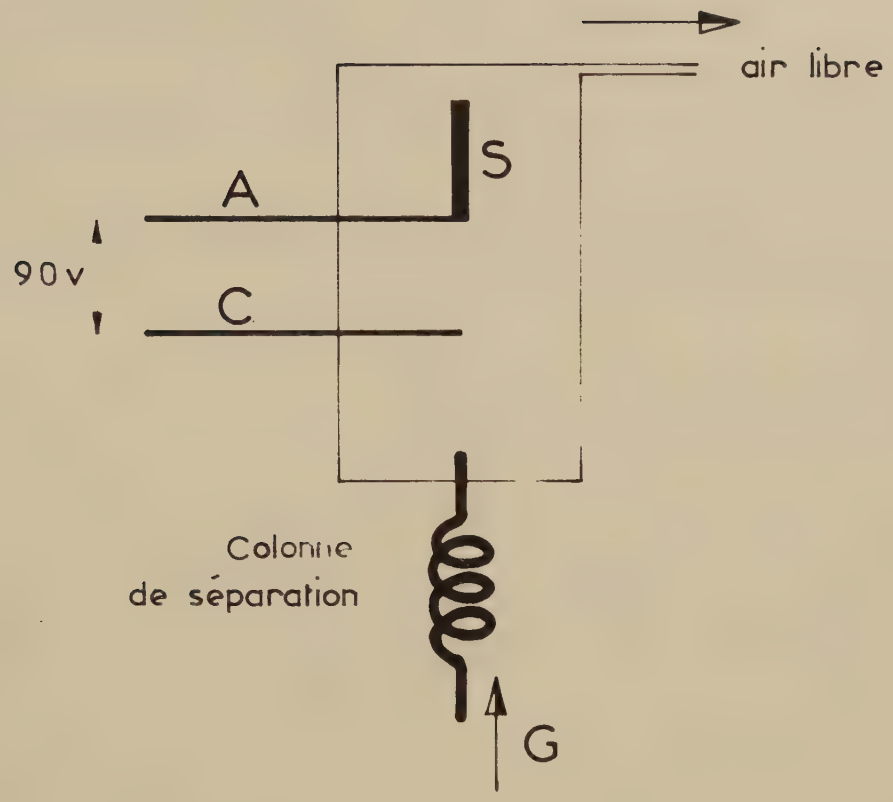
$$e^- \text{ libre} + AB \longrightarrow A^- + B \qquad (I.6)$$

$$e^- \text{ libre} + AB \longrightarrow A + B^- \qquad (I.7)$$

Selon (I.5), (I.6), (I.7) les électrons libres disparaissent et des ions atomiques ou moléculaires sont formés. Il suffit d'établir une faible différence de potentiel pour les collecter (Figure 4).

La réponse du détecteur suit une loi exponentielle :

$$i = i_o \; e^{- k' C_i a} \qquad (I.8)$$



A Anode
C Cathode
S Source radioactive
G Gaz vecteur + échantillon

Fig. 4 Détecteur à capture d'électrons.

avec i courant d'ionisation,
k' constante liée à la géométrie de la cellule,
C_i concentration du soluté,
a coefficient d'absorption des électrons du soluté.

Un inconvénient important réside dans le fait que tous les solutés - hydrocarbures notamment - ne peuvent pas capter des électrons libres.

I.2.4. Détecteur par ionisation de flamme.(65 à 73)

Les constituants du mélange gazeux sont brûlés dans un gaz combustible tel que l'hydrogène. Les ions produits sont collectés par un système d'électrodes dans lequel la cathode est un écran de laiton disposé dans la flamme et l'anode un brûleur à jet (Figure 5).

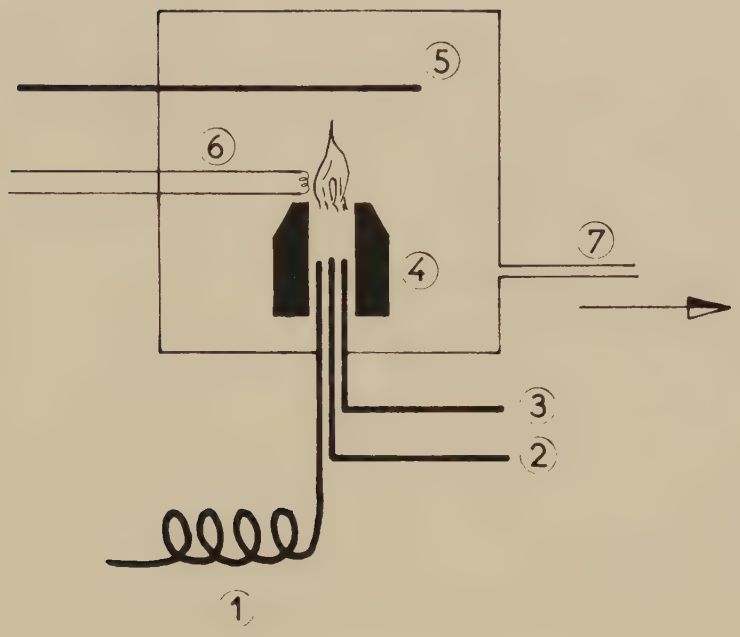
Bien qu'il existe de nombreuses théories sur l'ionisation de flamme (74 à 78), sans que pour autant aucune ne soit entièrement satisfaisante, on peut proposer le schéma théorique suivant :

$$\text{composé organique} + O_2 + H_2 \longrightarrow \begin{matrix} (\text{ions})^- \; (\text{ions})^+, e^- \\ CO_2, \quad H_2O \end{matrix} \qquad (I.9)$$

$$e^- + (\text{ions})^- \longrightarrow \text{courant que l'on mesure après amplification} \qquad (I.10)$$

Cette détection qui suppose un débit rigoureusement constant est excellente pour les hydrocarbures mais ne permet pas de doser les gaz tels que He, H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, SO_2.

Il reste à envisager, dans une dernière partie, le cas particulier de la détection chromatographique par ionisation haute fréquence qui peut amener de grands progrès pour les analyses des gaz que nous venons de citer et qui intéressent particulièrement certaines industries.



1 Colonne de séparation
2 Air
3 Hydrogène
4 Brûleur à jet - Anode
5 Ecran de laiton - Cathode
6 Allumeur
7 Sortie

Fig. 5 Détecteur à ionisation de flamme.

I.3. DETECTEURS A IONISATION PAR HAUTE FREQUENCE.

I.3.1. Historique.

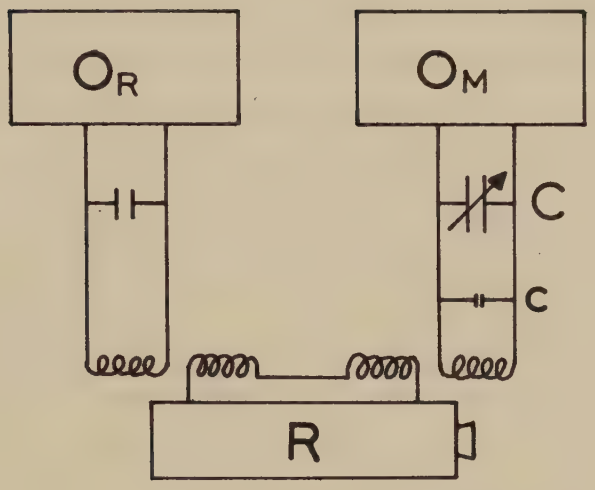
C'est en 1952 que GRIFFITHS, JAMES et PHILIPS (80) ont suggéré qu'un dispositif de mesures de variations de constante diélectrique pourrait être utilisable pour la chromatographie en phase gazeuse.

En effet, les mesures des constantes diélectriques, effectuées dans la gamme des radiofréquences, permettent l'analyse quantitative de mélanges binaires et, dans les cas favorables, l'analyse de traces.

On utilise généralement (81) un dispositif formé de deux oscillateurs fonctionnant sur des fréquences très voisines, couplés séparément d'une manière très lâche sur un même circuit récepteur ; celui-ci devient le siège de battements, de basse fréquence audible dans un haut-parleur ou, mieux, comparés à la fréquence du secteur 50 Hz dans un oscilloscope.

L'oscillateur de référence est stabilisé par un quartz (Figure 6) tandis que le deuxième oscillateur provoquant la polarisation du diélectrique comprend, dans le circuit résonant, la cellule de capacité à vide c et un condensateur variable C. La polarisation du diélectrique introduit dans la cellule amène, suivant sa nature, une augmentation de c que l'on rattrape en agissant sur C de façon à conserver la même fréquence de battement.

La méthode a été appliquée à l'étude des gaz ionisables sous pression réduite et, nous pouvons citer - entre autre - CHIEN JEN YUAN (82) qui employa des circuits oscillants très perfectionnés. Puis BLAEDEL (83) indiqua les schémas de l'oscillateur et du fréquencemètre utilisés dans ses travaux de titrage par haute fréquence, repris ensuite dans les expériences de WINEFORDNER que nous analyserons plus loin.



O_R Oscillateur de Référence
O_M Oscillateur de Mesure
C Capacité variable
c Cellule
R Récepteur

Fig. 6 Mesure de constante diélectrique .

Mademoiselle M. CHENOT étudie ensuite le phénomène de la décharge par haute fréquence (84, 85, 86). Un gaz raréfié dans un tube excité par haute fréquence donne lieu à la production d'un courant continu dans un circuit relié à deux électrodes internes placées dans des positions convenables par rapport à des électrodes externes d'excitation. Elle signale que le débit en courant continu est influencé par la pression du gaz et la fréquence d'excitation, et que, de plus, il est considérablement perturbé par l'apparition d'impuretés dans le tube. Elle indique, dans son étude, des particularités intéressantes comme la variation de la concentration électronique et ionique d'un point du plasma à un autre, en liaison avec la position relative des électrodes internes, mais elle juge que l'explication complète et définitive est difficile à donner à cause de la complexité des phénomènes d'ionisation invoqués.

I.3.2. Détecteur de TURNER.1958.(87)

Il a, le premier, employé ce principe de détection. Cependant, le type d'oscillateur n'est pas précisé ni la méthode de mesure que l'on suppose être basée sur le changement de la constante diélectrique du gaz passant à travers les armatures d'un condensateur. Aucune donnée ne permet de comparer avec les détecteurs habituels.

I.3.3. Détecteur de KARMEN et BOWAN.1959. (88,89)

Ces chercheurs relèvent les "caractéristiques électriques" d'une décharge luminescence haute fréquence dans l'hélium pour détecter la présence d'éléments organiques. La cellule de détection est constituée d'un cylindre et d'un fil axial placé en série avec une self inductance.Le signal électrique peut être enregistré sans amplification.

L'appareil est donné comme plus sensible que le catharomètre mais présente de graves défauts :

- Il dérive beaucoup avec la température.

- L'échantillon organique encrasse le détecteur.

I.3.4. Détecteur de HAMPTON. 1965. (90)

La cellule, dont le schéma est assez compliqué, paraît être constituée de deux tubes de platine concentriques entre lesquels circulent les gaz. On connait la fréquence de l'oscillateur (27,12 MHz) mais non son principe.

Citons quelques uns des inconvénients de ce détecteur :

- Il est très sensible à la température.

- Ses réponses ne sont pas linéaires.

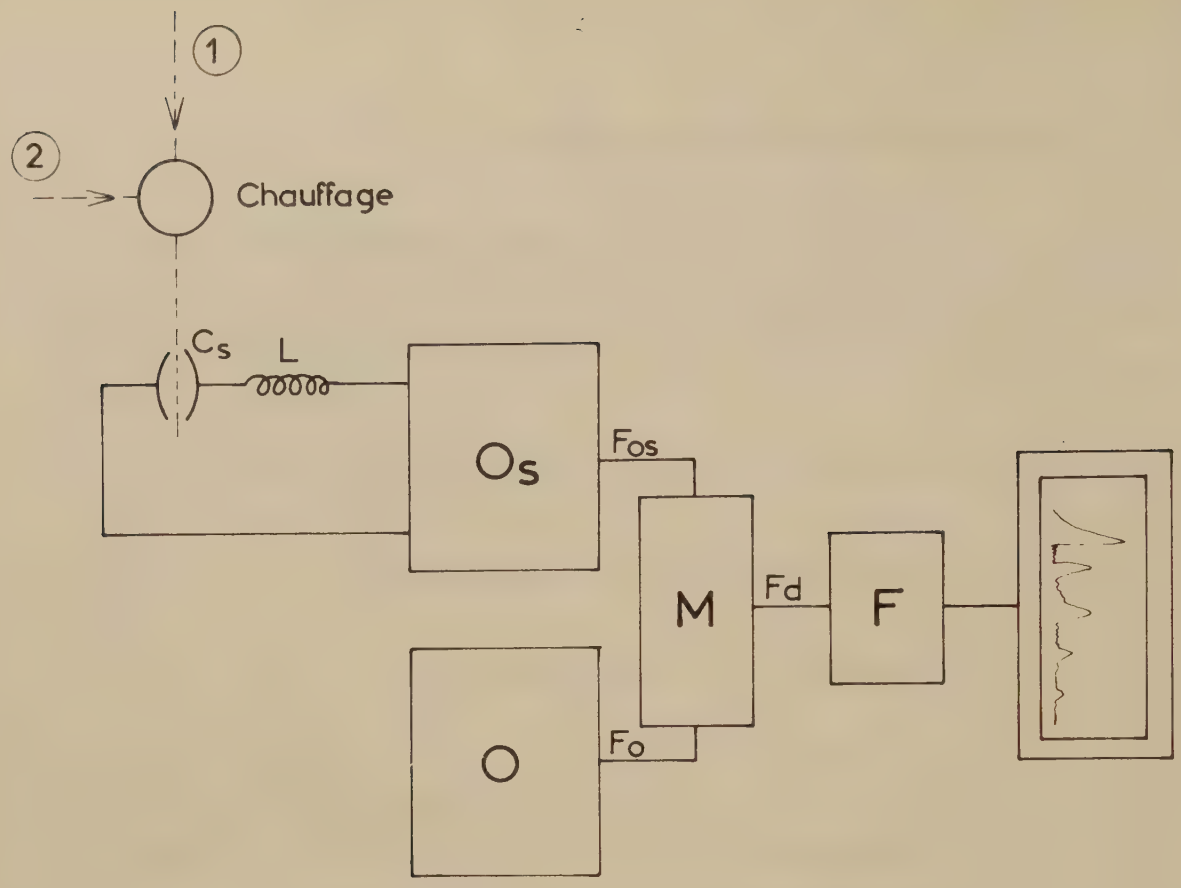
- Par ailleurs, les résultats présentent quelques anomalies : alors que le minimum détectable donné pour l'hydrogène est 0,04 ppm avec l'hélium comme gaz vecteur, le minimum détectable pour l'azote ne serait que de 4 ppm.

- Il est curieux enfin de constater que l'hélium utilisé est du type commercial, ce qui parait incompatible avec une analyse de traces.

I.3.5. Détecteur de WINEFORDNER. 1961. (91)

Il comprend une cellule permettant le passage du gaz entre les deux plateaux d'un condensateur qui fait partie d'un oscillateur de type Clapp dont la fréquence est de 70 MHz (Figure 7). Les échantillons liquides sont vaporisés dans une chambre avant d'être introduits dans la cellule. L'oscillateur O donne une fréquence de référence f_o, l'oscillateur O_s une fréquence f_s dépendant de la constante diélectrique du gaz qui traverse la capacité C_s.

Les mesures sont effectuées sur un seul corps à la fois, principalement l'acétone, introduit dans l'appareil par ordre de volumes croissants



1	Gaz vecteur
2	Echantillon liquide
Os	Oscillateur Mesure
O	Oscillateur de référence
M	Mélangeur
F	Fréquencemètre
Cs	Cellule
L	Self-inductance

Fig. 7 Détecteur WINEFORDNER 1961 .

et proportionnels. Une analyse chromatographique gaz-liquide portant sur plusieurs constituants à des teneurs relativement différentes serait donc impossible.

D'autre part, les pics très aigus enregistrés, correspondant à une variation de fréquence, n'ont pas la forme classique des pics chromatographiques.

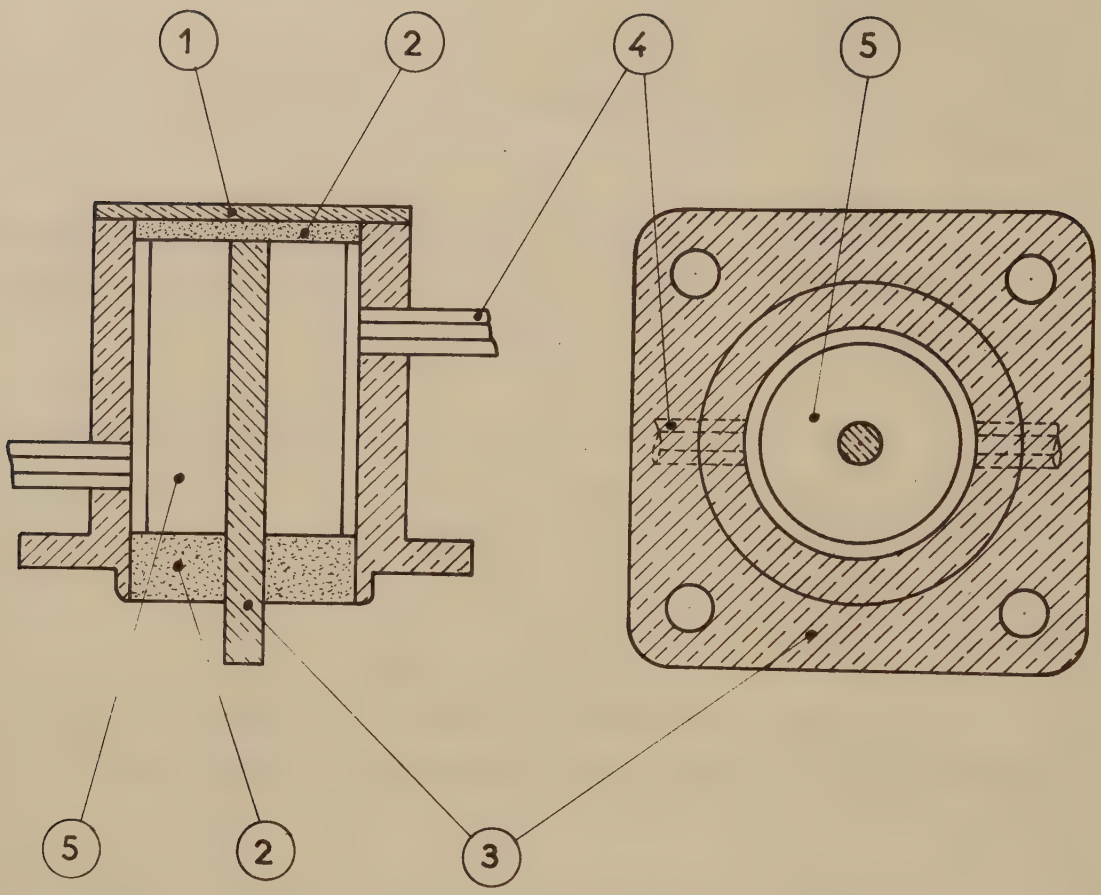
Le choix de la fréquence n'est pas imposé mais il est adapté, en principe, à la valeur qui conduit au bruit de fond minimal. Cependant l'instabilité de $\pm$ 200 Hertz pour une période de 30 minutes, sur une plage de 2000 Hertz, correspond à une dérive possible de la ligne de base de $\pm$ 10 %.

Le plus grave défaut du dispositif réside dans le fait que la réponse n'est pas linéaire et que le volume de l'échantillon est limité à 0,06 ml.

Enfin,la reproductibilité n'est acceptable qu'avec un débit de gaz vecteur supérieur à 48 cm^3/mn et la longueur trop importante du temps de réponse provient sans doute des dimensions de la cellule dont le volume est de 10 cm^3.

I.3.6. Détecteur de WINEFORDNER.1965. (92)

Le montage de l'oscillateur Clapp est similaire au précédent ainsi que le système de mesure. Cependant la cellule du détecteur a été modifiée et présente un volume très faible, estimée à 20 µl .Schématiquement, elle a la forme d'un condensateur cylindrique (Figure 8). Les travaux réalisés à l'aide de ce nouvel appareil concernent les analyses de traces de gaz tels que : H_2, Ar, O_2, N_2, CO, CO_2, dans de l'hélium.



1 Feuille de cuivre
2 Joints téflon
3 Laiton
4 Tubes d'acier inox
5 Parois d'acier inox

Fig. 8 Cellule de Détection WINEFORDNER 1965 .

Les auteurs disent ne pas connaître le mécanisme de réponse du détecteur. Initialement, ils avaient supposé qu'il était basé sur le changement de la constante diélectrique du gaz dans la cellule mais ce phénomène ne leur paraissait pas justifier la sensibilité observée.

Les défauts de l'ancien détecteur ne semblent pas avoir été évités.

En effet, le nouvel appareil n'est toujours pas linéaire.Malgré une fréquence d'oscillation abaissée à 65 MHz, le bruit de fond de 250 Hertz nous parait élevé. D'autre part, l'instabilité, antérieurement de ± 200 Hertz en 30 minutes, devient égale à ± 2500 Hertz par heure ; elle est considérablement accrue si le débit n'est pas constant. Ajoutons qu'aucun chromatogramme n'est donné et que l'analyse ne porte que sur un seul soluté à la fois.

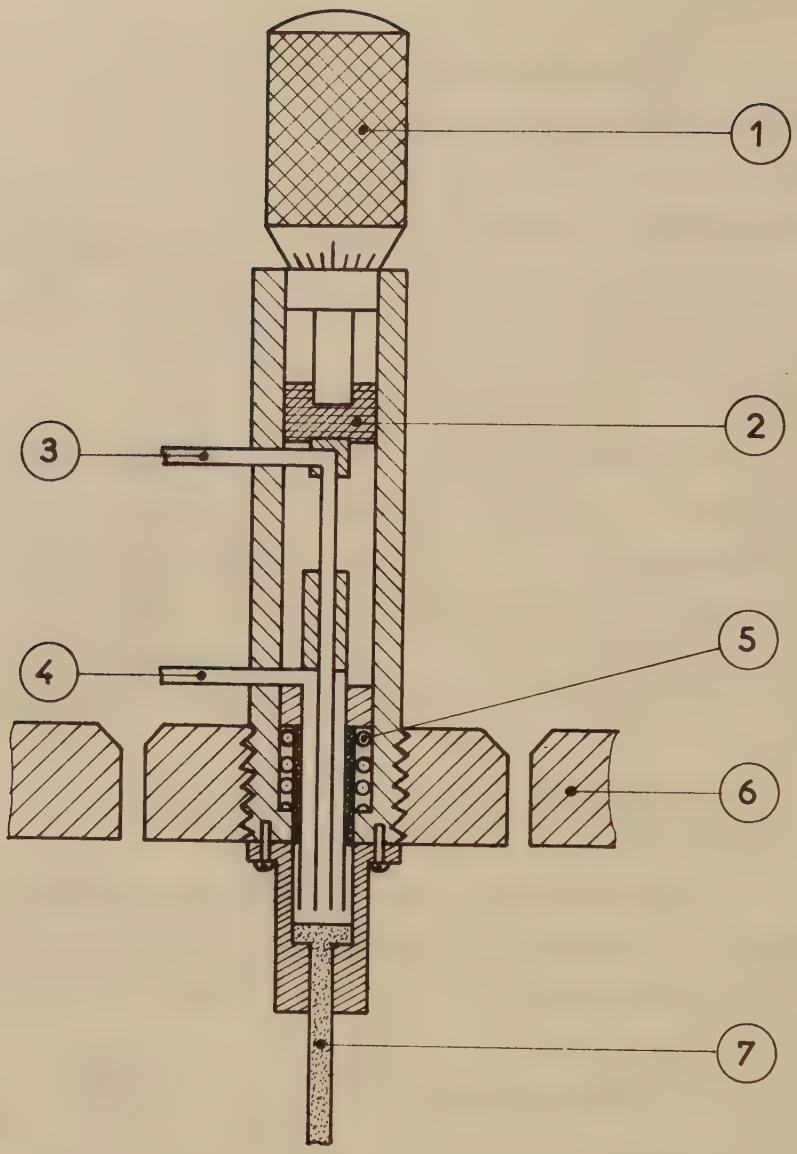
I.3.7. Détecteurs de WINEFORDNER.1968.(93)

Deux détecteurs appelés "Frequency difference radiofrequency Detector" et "Potential difference radiofrequency Detector" sont décrits à partir du même système d'oscillateur Clapp précédemment employé.

I.3.7.1. Détecteur par différence de fréquence.

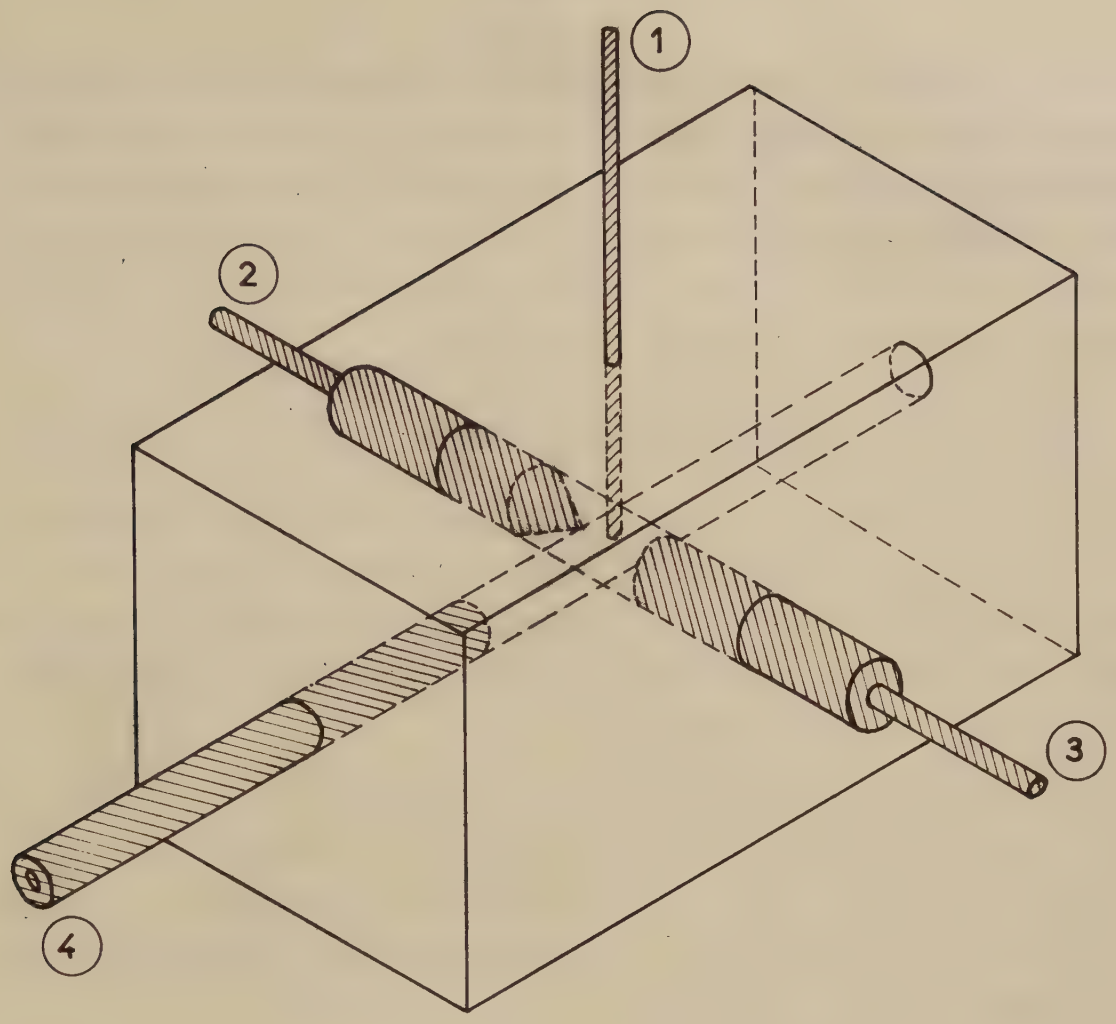
La cellule comporte un système de deux tubes concentriques de laiton, l'un pour le gaz vecteur, l'autre pour l'échantillon. L'ionisation se produit entre une électrode fixe et les tubes d'amenée du gaz dont la position peut être réglée au moyen d'une vis micrométrique (Figure 9). L'oscillateur est accordé sur 72 MHz.

La meilleure réponse correspond à une tension de 390 volts et un espace interélectrodes de 3/10 mm environ. La pression est approximativement la pression atmosphérique et le bruit de fond a été considérablement atténué puisqu'il correspond à 50 Hertz.



1 Vis micrométrique
2 Joint de téflon
3 Gaz vecteur + échantillon
4 Gaz vecteur
5 Trous à l'atmosphère
6 Chassis
7 Electrode

Fig. 9 Cellule du Détecteur par Différence de Fréquence WINEFORDNER 1968 .



1 Sonde d'or
2 Electrode de Monel
3 Electrode (matériau non précisé)
4 Tube d'acier inox

Fig.10 Cellule du Détecteur par Différence de Potentiel WINEFORDNER 1968 .

Il faut cependant modifier les conditions de fonctionnement du système pour n'obtenir que des pics positifs, sinon ceux-ci peuvent être indifféremment positifs ou négatifs. De plus, les limites de détection pour les gaz suivants H_2, Ar, O_2, N_2, CO, CO_2 sont très nettement inférieures à celles indiquées pour ces mêmes gaz en 1965. Enfin, la réponse n'est linéaire que sur une plage très étroite.

I.3.7.2. Détecteur par différence de potentiel.

La cellule de détection est taillée dans un bloc de Lucite de 2,5 x 2,5 x 3,8 cm (Figure 10). Elle comprend deux électrodes, l'une constituée d'un alliage, le Monel, le matériau de l'autre n'étant pas précisé. Entre les deux électrodes, un fil d'or, placé perpendiculairement à leur axe, joue le rôle de sonde.

Les auteurs n'expliquent pas pourquoi dans ce cas la fréquence de l'oscillateur est abaissée à 25 MHz, le débit du gaz vecteur étant maintenu à environ 80 cm3/mn. Quand on introduit un échantillon on constate un accroissement de la différence de potentiel entre l'électrode de Monel et la sonde d'or.

Ce dispositif ne s'applique toujours pas à des mélanges gazeux ternaires car il ne permet l'analyse que d'un seul soluté à la fois. Il n'est linéaire que pour des teneurs de l'ordre de quelques dizaines de ppm. On doit remarquer que, paradoxalement, aucun résultat n'est communiqué concernant la majeure partie des gaz cités dans le cas de l'utilisation du détecteur par différence de fréquence. Indiquons également que l'appareil présente une dérive de la ligne de base, attribuée à des réactions d'électrodes avec la sonde d'or. Enfin, si la concentration du soluté est trop importante (l'ordre de grandeur n'est pas indiqué) la décharge s'éteint.

oo

oo oo

En résumé, nous avons vu une gradation, dans les performances des détecteurs successivement étudiés, depuis l'appareil à conductibilité thermiqu jusqu'aux dispositifs à ionisation. Parmi ces derniers, nous avons souligné que la détection par haute fréquence ne nécessitait pas d'amplification et que la sensibilité se révélait excellente.

D'autre part, il est apparu qu'il fallait rechercher à limiter au minimum le volume de la cellule afin de diminuer le temps de réponse et s'assurer, autant que possible, de l'indépendance du signal à l'égard des variations de débit.

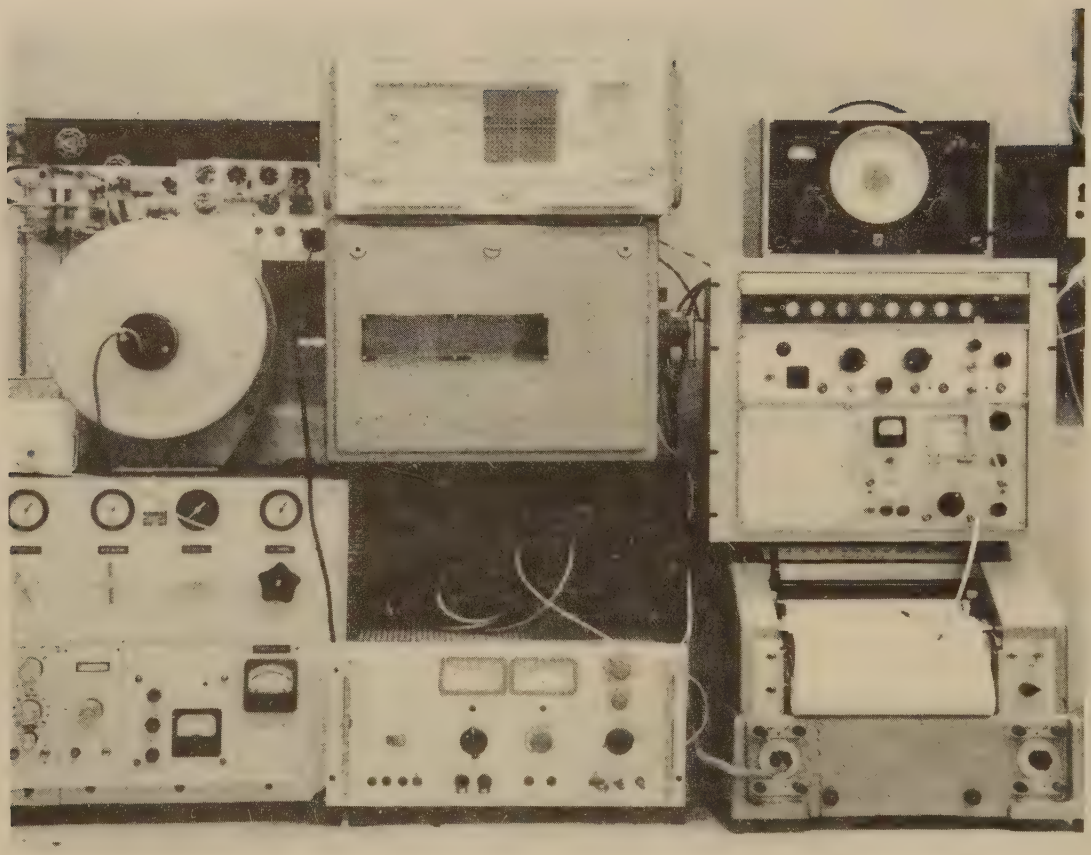
Cependant, il est d'autres problèmes non encore résolus, notamment l'adaptation du détecteur à ionisation par haute fréquence en chromatographie en phase gazeuse industrielle automatique. Il faut remarquer, dans ce cas, que si les analyses de corps organiques amènent, bien souvent, un dépôt sur les électrodes, nuisible à la stabilité du système et à la reproductibilité des résultats, il n'en n'est pas de même avec les gaz tels que He, N_2, Ar, O_2, N_2, CO, CO_2, SO_2.

Or,l'analyse du mélange argon-oxygène-azote est particulièrement intéressante pour l'industrie de séparation des gaz de l'air et pour certains procédés dans lesquels les composants de l'air peuvent être présents. Nous avions démontré l'intérêt (94) de l'utilisation de la détection β pour le dosage de traces de gaz tels que, par exemple, l'oxygène dans de l'argon. Cependant, le domaine de réponse linéaire du détecteur β étant trop étroit et son bruit de fond trop élevé, il a été envisagé, en 1965, d'étudier un détecteur à ionisation par haute fréquence,d'un type simple et d'utilisation commode, capable de donner de bons résultats dans le dosage chromatographique de traces de mélanges des gaz cités plus haut.

Le chapitre deuxième est consacré à la présentation de ce nouveau détecteur.

CHAPITRE II

ETUDE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL



- Vue du dispositif expérimental -

II - ETUDE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'ensemble d'analyse que nous proposons comprend essentiellement :

- Le détecteur à ionisation proprement dit, formé d'un oscillateur haute fréquence en vue d'ioniser de l'hélium ou de l'argon dans une cellule constituée de deux électrodes métalliques branchées aux bornes d'un circuit oscillant. Seuls les gaz rares peuvent être ionisés par un champ électrique haute fréquence à la pression atmosphérique (57, 88, 93). L'hélium (ou l'argon) joue le rôle de gaz vecteur et la perturbation amenée lors du passage du gaz à analyser dans la cellule à ionisation se traduit par une modification du courant plaque du tube oscillateur qui est fonction de la concentration du soluté.

- Un système de purification du gaz vecteur permettant d'effectuer des analyses de traces.

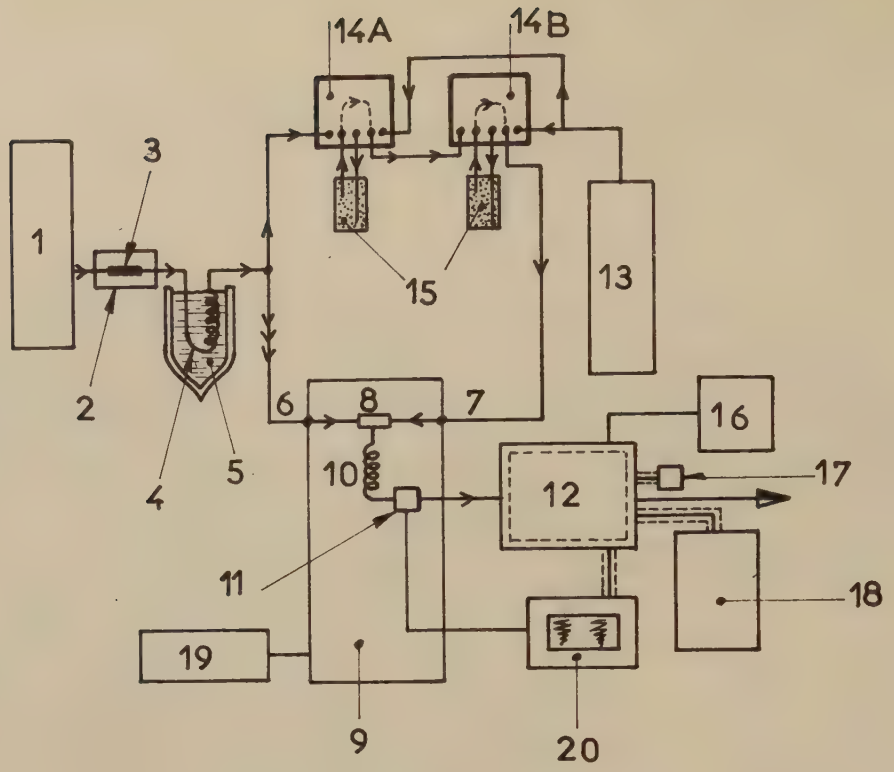
- Un système d'échantillonnage se présentant sous la forme de pompes mélangeuses automatiques.

- Un chromatographe classique* équipé d'un détecteur à conductibilité thermique branché en série avec le détecteur à ionisation par haute fréquence et relié à un programmateur** permettant le déroulement automatique des différentes opérations chromatographiques.

- Des instruments auxiliaires tels que enregistreur, fréquencemètre, débimètre etc ...

* chromatographe AQMEL

** programmateur AQMEL.



1 Gaz vecteur (H_e ou A)

2 Four à 400°C

3 Tube rempli de Cu divisé

4 Colonne de Tamis moléculaire 5A

5 Dewar rempli d'azote liquide

} dispositif de purification

6 Arrivée du gaz vecteur

7 Arrivée du gaz échantillon

8 Introduction automatique

9 Chromatographe avec colonne de séparation et catharomètre

10 Colonne de séparation

11 Catharomètre

12 Enceinte blindée et thermostatée contenant le détecteur à ionisation par haute fréquen

13 Gaz à analyser

14A-14B Pompes doseuses automatiques

15 Mélangeurs à billes de verre

16 Fréquencemètre

17 Alimentation 6 v

18 Alimentation stabilisée

19 Programmateur

20 Enregistreur double voie

Fig. 11 Ensemble d'analyse .

Le schéma bloc de cet ensemble d'analyse fait l'objet de la figure 11.

Le gaz vecteur 1, entièrement débarrassé de ses impuretés en oxygène et en azote par un dispositif de purification 2, 3, 4, 5, pénètre dans le chromatographe 9.

D'autre part, le gaz à analyser 13, mélangé au gaz vecteur, par une pompe doseuse automatique 14A, dans une concentration bien définie, passe ensuite par une deuxième pompe doseuse automatique 14B où la première concentration du constituant dans le gaz vecteur est abaissée dans un rapport choisi. L'homogénéité de la phase gazeuse est complétée par des mélangeurs à billes de verre. Le mélange gaz vecteur + échantillon, est introduit automatiquement 8 après balayage dans un volume calibré du chromatographe 9.

Les constituants du mélange gazeux séparés par une colonne de gel de silice ou de tamis moléculaire 10 sont détectés par la méthode de conductibilité thermique 11 puis par le détecteur à ionisation haute fréquence, placé dans une enceinte thermostatée et blindée 12.

L'enregistreur à double voie 20 permet de comparer, dans un premier temps, les deux méthodes de détection.

Examinons maintenant la constitution et les particularités de fonctionnement des organes originaux du dispositif.

II. 1 - L'OSCILLATEUR HAUTE FREQUENCE.

Nous avons expérimenté, au cours de notre étude, plusieurs oscillateurs à tube, de type HARTLEY, fournissant en moyenne une puissance haute fréquence estimée à 40 W environ (Figure 12). Nous savons, d'après les premiers travaux de KARMEN et BOWMAN, que la fréquence du circuit oscillant doit se situer aux alentours d'une dizaine de mégahertz. De plus, les cellules utilisées dans les travaux de titrage par haute fréquence ont

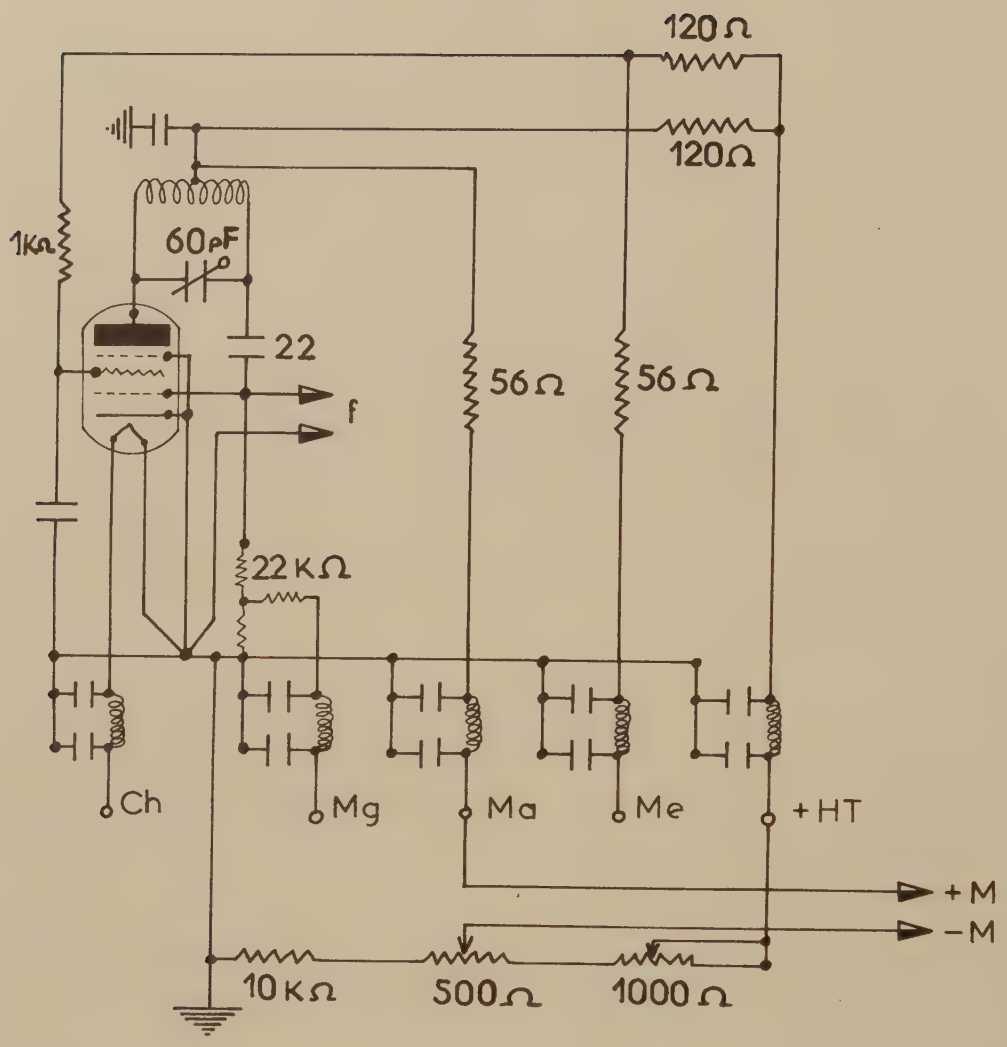


Fig. 12 Oscillateur haute fréquence .

généralement une capacité de l'ordre de quelques picofarads. Aussi, avec une bobine d'inductance de $5,85.10^{-8}$ H. et un condensateur variable de 0 à 60 pF, nous nous trouvons dans la gamme de radiofréquence souhaitée.

Comme l'oscillateur haute fréquence est placé avec la cellule de détection dans l'enceinte thermostatée, nous avons choisi des résistances à couches métalliques et des condensateurs céramiques pouvant résister aux hautes températures.

II.2. LES CELLULES A IONISATION.

II.2.1. Les cellules en verre.

Elles ont la forme indiquée sur la figure 13. Le volume intérieur est d'environ 0,1 cm^3. Les électrodes sont des disques de platine parallèles d'un diamètre égal à 8 mm, placées dans le volume intérieur à 0,2mm l'une de l'autre. Ces électrodes, par l'intermédiaire de fines tiges métalliques soudées dans le pyrex, sont reliées directement au circuit oscillant en parallèle avec le condensateur variable et la bobine d'inductance.

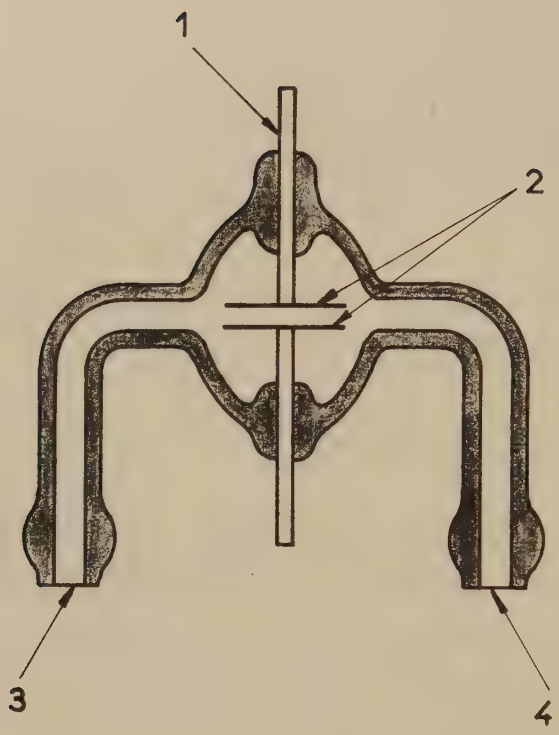
II.2.2. Les cellules en plexiglas.

II. 2.2.1. Premier type

Dans un corps parallélépipédique en plexiglas (Figure 14) on perce, perpendiculairement aux faces latérales et en leur milieu, deux cavités cylindriques. La première de faible diamètre, assure la circulation du gaz entre les électrodes ; la deuxième, filetée sur une grande partie, permet le réglage minutieux de l'espace interélectrodes grâce à deux vis micrométriques.

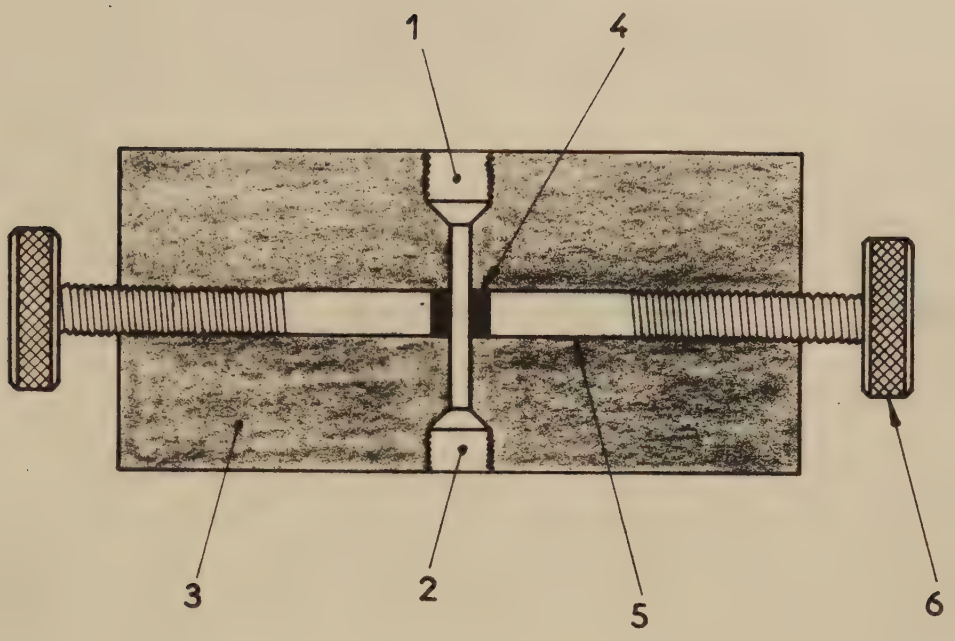
II. 2.2.2. Deuxième type

Deux modifications principales ont été apportées à la cellule



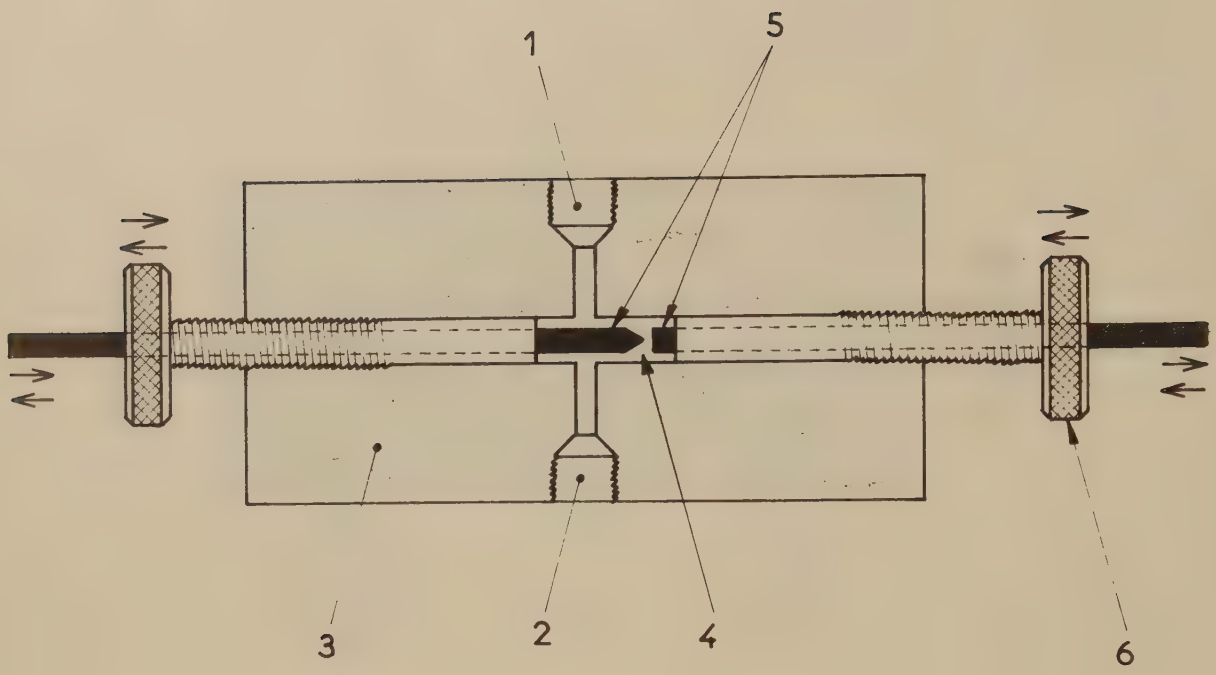
1 Tiges soudées dans le pyrex
2 Electrodes
3 Arrivée gaz
4 Sortie gaz

Fig. 13 Cellule à ionisation en verre .



1 Arrivée gaz
2 Sortie gaz
3 Corps en plexiglas
4 Platine
5 Electrode
6 Vis micrométrique

Fig. 14 Cellule à ionisation en plexiglas 1er type.



1 Arrivée gaz
2 Sortie gaz
3 Corps en plexiglas
4 Volume variable
5 Electrodes dissymétriques
6 Vis micrométrique

Fig. 15 Cellule à ionisation en plexiglas 2e type.

précédente :

- Les électrodes, constituées de tiges filetées, peuvent être de nature et de géométrie différentes.

- Le volume intérieur, variable, et le diamètre des électrodes plus faible qu'auparavant permettent de placer la zone ionisée hors du flux direct du gaz. On travaille ainsi en diffusion.

II. 3. LA COLONNE CHROMATOGRAPHIQUE.

L'analyse des mélanges gazeux portant principalement sur des gaz tels que H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, il a été choisi pour colonne chromatographique une colonne de tamis moléculaire 5 Å et une colone de gel de silice en tube 2 x 4 mm de longueur comprise entre 2,5 et 3,5 mm. Cette dernière est la seule qui puisse être employée dans le cas du gaz carbonique car ce gaz est retenu de façon irréversible sur les tamis moléculaires.

Avant remplissage de la colonne de séparation, le tamis moléculaire est activé à l'air libre à 300.350 °C. Cette méthode est préférable à celle qui consiste à purger la colonne remplie à 200 °C avec un courant d'azote. (95).

La rétention de l'oxyde de carbone étant particulièrement importante dans ce type de colonne, on calcule la longueur de celle-ci de façon à éviter des analyses trop longues. On sait que selon PURNELL (96) le nombre de plateaux théoriques est donné par la relation :

$$r = 16 \left[\frac{t_R}{W_b} \right]^2 \qquad (II.1)$$

où t_R représente le temps de rétention et W_b, la largeur du pic à la base.

Ce critère, dont la signification est tout à fait relative d'ailleurs car il varie avec le débit du gaz vecteur et la température, donne pour nos colonnes 1000 à 1500 plateaux théoriques au mètre, ce qui est caractéristique d'une bonne séparation.

II. 4. GAZ VECTEUR.

Le gaz vecteur est purifié par passage dans un piège rempli de cuivre finement divisé placé dans un four chauffé à 450°C.

Le cuivre, préalablement réduit par un courant d'hydrogène, retient l'oxygène présent dans le gaz, suivant la réaction :

$$Cu + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{450°C} Cu\,O \qquad (II.\ 2)$$

Ensuite le gaz vecteur passe dans la colonne de tamis moléculaire 5 Å plongée dans un bain d'azote liquide à - 195,8°C. Cette deuxième opération est l'unique procédé employé pour la purification industrielle d'hélium ou d'argon qui permette de retenir par adsorption les principales impuretés telles que l'azote et l'oxygène.

II. 5. DETECTEUR.

II.5.1. Choix des grandeurs électriques.

Nous avons déjà indiqué au paragraphe II.1. l'ordre de grandeur de la gamme de fréquence utilisable pour le circuit oscillant. Compte tenu du type de cellule à ionisation que nous nous proposions d'employer dans notre appareil, nous avons cherché à préciser d'une part, la grandeur électrique conduisant à la détection optimale, et d'autre part, la valeur de la fréquence d'accord donnant la sensibilité maximale.

Pour préciser les conditions des expériences qui nous ont conduit à ce choix, nous considèrerons le circuit oscillant du détecteur sous la forme simple du schéma équivalent de la figure 16.

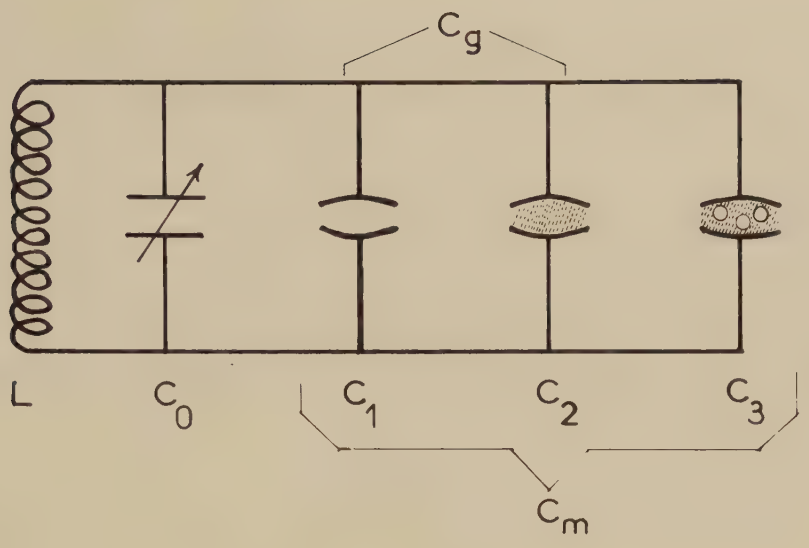


FIG.16 Circuit oscillant .

Sur ce schéma, C_o représente la capacité d'accord correspondant à la fréquence de base f_o :

$$f_o = \frac{1}{2\pi \sqrt{L\, C_o}} \qquad (II.3)$$

C_1 représente la capacité de la cellule lorsqu'elle est remplie de gaz vecteur électriquement neutre et C_2 l'augmentation de sa valeur en raison de l'ionisation de ce gaz.

Si l'on pose :

$$C_g = C_1 + C_2 \qquad (II.4)$$

la fréquence d'accord, en l'absence de constituant gazeux autre que le gaz

vecteur ionisé, peut s'écrire :

$$f_g = \frac{1}{2\pi \sqrt{L\,(C_o + C_g)}} \qquad (II.5)$$

Enfin, si un constituant du mélange à analyser vient à passer dans la cellule, la capacité de celle-ci devient :

$$C_m = C_1 + C_2 + C_3 \qquad (II.6)$$

Ce qui permet d'exprimer la nouvelle fréquence d'accord :

$$f_m = \frac{1}{2\pi \sqrt{L\,(C_o + C_m)}} \qquad (II.7)$$

Pour des valeurs constantes des paramètres définissant L, C_1,C_2 et C_3, nous avons relevé les variations, en fonction de la capacité variable C_o et de la fréquence f_o qui lui est associée, des fréquences f_g et f_m définies ci-dessus et des courants plaque Ip_g et Ip_m correspondants (TABLEAU III). Les expériences ont été réalisées avec des échantillons d'air à une concentration de 10 % dans de l'hélium, employé comme gaz vecteur.

On peut en déduire, toujours en fonction de C_o et de f_o les variations relatives des grandeurs suivantes (TABLEAU IV):

- fréquence d'accord.
- capacité de la cellule (à partir des relations II.5 et II.7).
- courant plaque.

Des résultats qui font l'objet du tableau IV il ressort très clairement d'une part qu'il est beaucoup plus avantageux d'utiliser le courant plaque comme grandeur électrique caractéristique du phénomène et que d'autre part

il existe une valeur optimale, du point de vue de la sensibilité de la détection, pour la fréquence d'accord du circuit oscillant. Bien entendu, cette valeur qui, dans le cas des expériences, se situe entre 95 et 115 MHz, dépend de la cellule choisie. On doit d'ailleurs être très attentif au fait que la sensibilité de la mesure n'est pas le seul critère de choix : les expériences qui ont été réalisées sur nos prototypes nous ont montré en effet, comme nous l'indiquerons au chapitre suivant, que la stabilité de la décharge constituait également un facteur déterminant pour une bonne mesure.

TABLEAU III

Mesures des grandeurs électriques.

C_o pF	f_o MHz	f_g MHz	f_m MHz	Ip_g mA	Ip_m mA
60	84,9	80,4	80,4	42,8	41,6
55	88,6	83	82,9	42,3	39,4
50	93	86	85,8	41,6	37
45	98,2	89,6	89,3	40,7	34
40	104	94,2	93,8	39,7	30,4
35	111	99	98,6	38,6	28,1
30	120	105	104,7	37,3	27,4
25	131,5	112,3	111,9	35,5	27,2
20	147	120	119,8	33,8	27,1
15	169,9	129,6	129,3	31,6	27
10	204,1	142	141,8	28,7	26,9
5	294	146	146	27,8	28,8

TABLEAU IV

Variations relatives des grandeurs électriques.

C_o pF	$\frac{f_g - f_m}{F_g}$ %	C_g pF	C_m pF	$\frac{Cm - Cg}{Cm}$ %	$\frac{Ip_g - Ip_m}{Ip_g}$ %
60	-	72	7,2	-	2,8
55	0,1	7,7	7,8	1,3	6,9
50	0,2	8,5	8,7	2,3	11
45	0,3	8,9	9,2	3,4	15,2
40	0,4	8,9	9,2	3,4	23,5
35	0,4	9,1	9,4	3,3	27,2
30	0,3	9,2	9,4	2,2	26,5
25	0,3	9,3	9,5	2,1	23,4
20	0,2	10	10,1	1	19,9
15	0,2	10,8	10,9	0,9	14,5
10	0,1	11,4	11,5	0,9	6,3
5	-	15,3	15,3	-	3,6

II.5.2. Interprétation qualitative.

En ce qui concerne l'origine physique des résultats que nous venons de constater, il est très difficile de donner une interprétation théorique autre que qualitative.

En effet, la connaissance des caractéristiques du plasma contenu dans la cellule soumise au champ haute fréquence nécessiterait une étude spéciale étant donné que les conditions expérimentales diffèrent très sensiblement de celles pour lesquelles on trouve de nombreux travaux dans la littérature. Dans le cas présent :

- le plasma est obtenu à la pression atmosphérique,
- les électrodes capacitives sont internes : elles créent le champ d'excitation au sein même du gaz étudié,
- les dimensions du plasma ne permettent pas une étude à l'aide de sondes simples ou doubles.

Dans ces conditions, le fonctionnement du détecteur ne peut s'interpréter macroscopiquement que de deux façons, la détection s'effectuant grâce à la modification du courant de plaque du tube oscillateur :

- par variation de capacité du condensateur constitué par les deux électrodes,
- par variation de la densité électronique du plasma.

II.5.2.1. Hypothèse de la seule variation de la capacité.

Des relations (II.5) et (II.7) on tire :

$$f_g - f_m = \frac{1}{2\pi\sqrt{L\,(C_o + C_g)}} - \frac{1}{2\pi\sqrt{L\,(C_o + C_m)}} \qquad (II.8)$$

$$f_g - f_m = \frac{1}{2\pi\sqrt{L\,(C_o + C_g)}} \left[1 - \sqrt{\frac{C_o + C_g}{C_o + C_m}} \right] \qquad (II.9)$$

Si C est la capacité de la cellule dans le vide :

$$C_1 = \varepsilon_r C \qquad (II.10)$$

Exprimons les capacités C_g et C_m en fonction de C_1.

Nous obtenons :

$$C_g = \varepsilon_g C = \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_r} C_1 \qquad (II.11)$$

$$C_m = \varepsilon_m C = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_r} C_1 \qquad (II.12)$$

L'équation II.9 s'écrit maintenant :

$$f_g - f_m = f_g \left[1 - \sqrt{\frac{C_o + \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_r} C_1}{C_o + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_r} C_1}} \right] \qquad (II.13)$$

Au regard de cette dernière expression, nous remarquons que le seul terme qui varie à la suite de l'introduction du soluté dans la cellule est ε_m. D'autre part ε_m tient compte de la permittivité ε_s propre au gaz soluté dont on rappelle qu'il ne s'ionise pas dans le type de décharge utilisé.

Nous pouvons exprimer ε_s d'après l'expression de DEBYE car, dans le cas de nos analyses, la concentration du constituant gazeux dans le gaz vecteur est extrêment faible.

$$\varepsilon_s = 1 + \rho \left[K_1 + \frac{K_2}{T} \right] \qquad \text{(II.14)}$$

où $$K_1 = \frac{1}{3\varepsilon_o} \cdot \frac{\mathcal{N}\alpha}{M}, \quad K_2 = \frac{1}{3\varepsilon_o} \cdot \frac{\mathcal{N}\mu^2}{3kM} \qquad \text{(II.15)}$$

avec ρ masse spécifique du gaz,
$\mathcal{N}$ nombre d'Avogadro,
α polarisabilité du gaz,
μ moment dipolaire permanent du gaz,
M masse moléculaire du gaz,
k constante de Boltzmann,
T température absolue.

Avec les constituants gazeux non polaires tels l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote, l'expression (II.14) s'écrit :

$$\varepsilon_s = 1 + \rho K_1 \qquad \text{(II.16)}$$

Mais de l'une quelconque de ces relations on tire que $\frac{\mathcal{N}\rho}{M}$ est le nombre de molécules du constituant gazeux par unité de volume et que, par conséquent, la variation de fréquence de l'expression(II.13) est fonction de la concentration de ce constituant gazeux.

Cependant, il ne nous est pas possible d'aller plus loin dans la détermination de la relation entre ces deux grandeurs. C'est à l'expérience de définir s'il peut y avoir proportionnalité et dans l'hypothèse favorable dans quelles limites elle subsiste.

Bien que l'interprétation que nous venons de donner soit compatible avec les résultats expérimentaux du paragraphe II.5.1, il n'en reste pas moins que l'ordre de grandeur de la variation de la capacité, toujours inférieur à 4 %, peut ne pas expliquer la variation beaucoup plus importante (30 %) du courant plaque. C'est pourquoi nous pensons que le mécanisme de réponse de ce détecteur peut également être dû à une variation de la densité électronique du plasma.

II.5.2.2. Hypothèse d'une modification de la nature du plasma.

Il faut signaler le fait que le type de décharge utilisé, bien que produit par un champ électrique haute fréquence, diffère des autres modes d'ionisation par excitation haute fréquence étudiés jusqu'à ce jour. En effet, la source de THONEMANN (97) , par exemple, correspond à une chambre d'ionisation de deux litres où la pression est de 3.10^{-2} Torr. La chambre d'ionisation étudiée par MIOMIR (98) et dont la pression est de 10^{-2} Torr est entretenue par un champ électrique. Celles de DEGEILH et MAGNAN fonctionnent respectivement à des pressions de 21.10^{-3} Torr et de 10^{-3} Torr (99-100).

Les différents chercheurs qui, par la suite, partant de cette géométrie des sources d'ions, se sont occupés plus précisément de plasmas, tels que TAILLET (101) ou, plus récemment, VAQUIE (102), BACRI (103) et BENOIT-CATTIN (104) ont travaillé à des pressions de l'ordre de 10^{-2}Torr.

De plus, la plupart des auteurs (97 à 120) n'ont observé que des plasmas homogènes ce qui pour nous n'est pas le cas, la cellule à ionisation étant placée après une colonne chromatographique de séparation.

Toutefois, on peut considérer que le champ haute fréquence est uniforme dans l'espace interélectrodes car les variations spatiales de son amplitude sont faibles dans le volume de la décharde considéré; la longueur d'onde du champ excitateur étant grande par rapport à la longueur 2L de la cavité où se produit la décharge.

- Ainsi la condition :

$$\frac{\lambda}{2} > 2L \qquad \text{(II.17)}$$

se trouve satisfaite.

Il est d'usage d'employer la longueur caractéristique de la géométrie de la décharge Λ en Physique des Plasmas. Si on appelle R le rayon de la cavité où se produit la décharge, nous avons dans le cas d'une géométrie cylindrique :

$$\frac{1}{\Lambda} = \left[\frac{\pi}{2L}\right]^2 + \left[\frac{2,405}{R}\right]^2 \qquad \text{(II.18)}$$

En appelant P la pression atmosphérique et p_c la pression régnant à l'intérieur de la cellule,la condition $p_c.\lambda > 2\pi P\Lambda$ (p_c en torr) est également remplie.

Le gaz ionisé entre les plateaux en forme de disque des cellules en verre ou bien celui qui est ionisé entre les électrodes en forme de tiges métalliques dans les cellules en plexiglas, constitue un plasma cylindrique de rayon R et de longueur 2L avec les paramètres suivants:

- ν_c la fréquence des collisions électrons-neutres.

- f la fréquence du champ alternatif appliqué ou sa pulsation $\omega = 2\pi f$.

Etudions le comportement d'un électron moyen du nuage électronique.

On associe l'action d'un choc électron-neutre ne provoquant pas d'ionisation à une force de frottement proportionnelle à la vitesse de l'électron. On peut poser l'équation :

$$m_e \frac{dv}{dt} + m_e \nu_c v = qE_o \sin(\omega t + \psi) \qquad (II.19)$$

avec v vitesse de l'électron ,

m_e masse de l'électron charge q ,

ν_c fréquence des collisions élastiques ,

ω pulsation du champ électrique alternatif.

Avec la condition initiale $v = v_o$ pour $t = o$ la vitesse s'écrit :

$$v = \frac{qE_o}{m_e(\nu_c^2+\omega^2)}\left[\nu_c \sin(\omega t + \psi) - \omega \cos(\omega t + \psi)\right] + \left[v_o + \frac{qE_o}{m_e(\nu_c^2+\omega^2)}\right] e^{-\nu_c t} \qquad (II.20)$$

Cette expression montre le rôle prépondérant que joue la pulsation du champ électrique ainsi que la fréquence de collision qui est proportionnelle à la pression.

En régime permanent :

$$v = \frac{qE_o}{m_e(\nu_c^2+\omega^2)}\left[\nu_c \sin(\omega t + \psi) - \omega \cos(\omega t + \psi)\right] \qquad (II.21)$$

A la vitesse v donnée par l'équation ci-dessus et pour un nombre n_e donné d'électrons par unité de volume, on peut associer une densité de courant qui, au courant de déplacement près, peut s'écrire :

$$j_{tot} = \frac{n_e q^2 E_o}{m_e} \cdot \frac{\nu_c}{(\nu_c^2+\omega^2)} \sin(\omega t + \psi) - \frac{n_e q^2 E_o}{m_e} \cdot \frac{\omega}{(\nu_c^2+\omega^2)} \cos(\omega t+\psi) \quad (II.22)$$

où n_e désigne la densité électronique.

L'intensité du courant mesuré expérimentalement, c'est-à-dire Ip_g ou Ip_m suivant le cas, n'est autre que la valeur efficace de j_{tot} soit :

$$I = \frac{n_e q^2 E_o}{m_e} \sqrt{\frac{1}{\nu_c^2 + \omega^2}} \quad (II.23)$$

Or, travaillant à haute pression, $\nu_c \gg \frac{\omega}{2\pi}$

C'est ainsi, par exemple, que pour l'hélium et l'hydrogène :

$\nu_c = 2{,}45 \times 10^9 \, p_c$ (Hélium)
$\nu_c \# 6 \times 10^9 \, p_c$ (Hydrogène)

Ainsi, I, inversement proportionnel à la fréquence de collision diminue lorsque le gaz à analyser pénètre dans la cellule.

On retrouve donc bien, dans le cadre de cette seconde interprétation, le fait que le courant plaque de l'oscillateur est fonction de la concentration du soluté.

Comme nous l'indiquions plus haut, il ne nous est pas possible de préciser davantage l'incidence de l'un et de l'autre phénomène dans le comportement de notre dispositif.

CHAPITRE III

PERFORMANCES

III - PERFORMANCES

Au cours de l'exposé du principe de l'appareil, nous avons montré comment le phénomène de la décharge, induite par un champ électrique de haute fréquence dans un gaz rare, pouvait conduire à la détection des constituants d'un mélange gazeux à leur sortie d'une colonne chromatographique.

Nous devons maintenant examiner dans quelles conditions ce dispositif possède les principales qualités d'un bon détecteur chromatographique et définir surtout dans quels domaines il se révèle préférable aux appareils mettant en oeuvre des procédés classiques.

Au fur et à mesure du déroulement de nos expériences, nous avons apporté un certain nombre de modifications à la configuration de la cellule et de ses électrodes. C'est pourquoi, nous suivrons l'évolution des performances obtenues sur les trois dispositifs réalisés successivement :

- cellule de verre avec électrodes fixes circulaires (disques minces) - (Figure 13).

- cellule de plexiglas "1er type" avec électrodes à écartement réglable (Figure 14).

- cellule de plexiglas"2ème type" avec électrodes à écartement réglable et volume intérieur variable (Figure 15).

III.1. CELLULE DE VERRE.

Il s'agit, tout d'abord, de situer le dispositif par rapport aux autres moyens de détection usuels, à l'aide d'une première série d'expériences portant essentiellement sur les critères de stabilité, sensibilité, fidélité et linéarité.

Nous utilisons un ensemble d'analyse analogue à celui de la figure 11. Le gaz vecteur - hélium U ou argon U - est envoyé directement dans la colonne de séparation à la suite de laquelle est branchée la cellule. L'ensemble de détection - cellule et oscillateur haute fréquence - est placé dans le four du chromatographe lui-même.

III.1.1. Stabilité.

Le montage réalisé pour cette étude doit permettre la connaissance des conditions d'amorçage et de maintien de l'ionisation du gaz vecteur entre les disques de platine, constituant les armatures d'un condensateur. Nous nous proposons, pour atteindre cet objectif, d'employer diverses cellules ayant toutes le même volume utile avec des électrodes à écartement fixe compris entre 0,15 et 2 mm.

Les différentes tensions minimales d'ionisation - c'est-à-dire les tensions d'amorçage - correspondant aux distances interélectrodes sont représentées sur les courbes inférieures de la figure 17. La tension est plus élevée si l'espace interélectrode croit, ce qui est logique, mais elle augmente également en fonction de la fréquence pour un écartement donné contrairement à ce qui se passe avec les électrodes en forme de tiges comme nous le verrons au paragraphe III.3.1.

Ceci pourrait être dû à une contraction du plasma entre les plateaux que constituent les électrodes, c'est-à-dire à une augmentation de l'épaisseur des gaines.

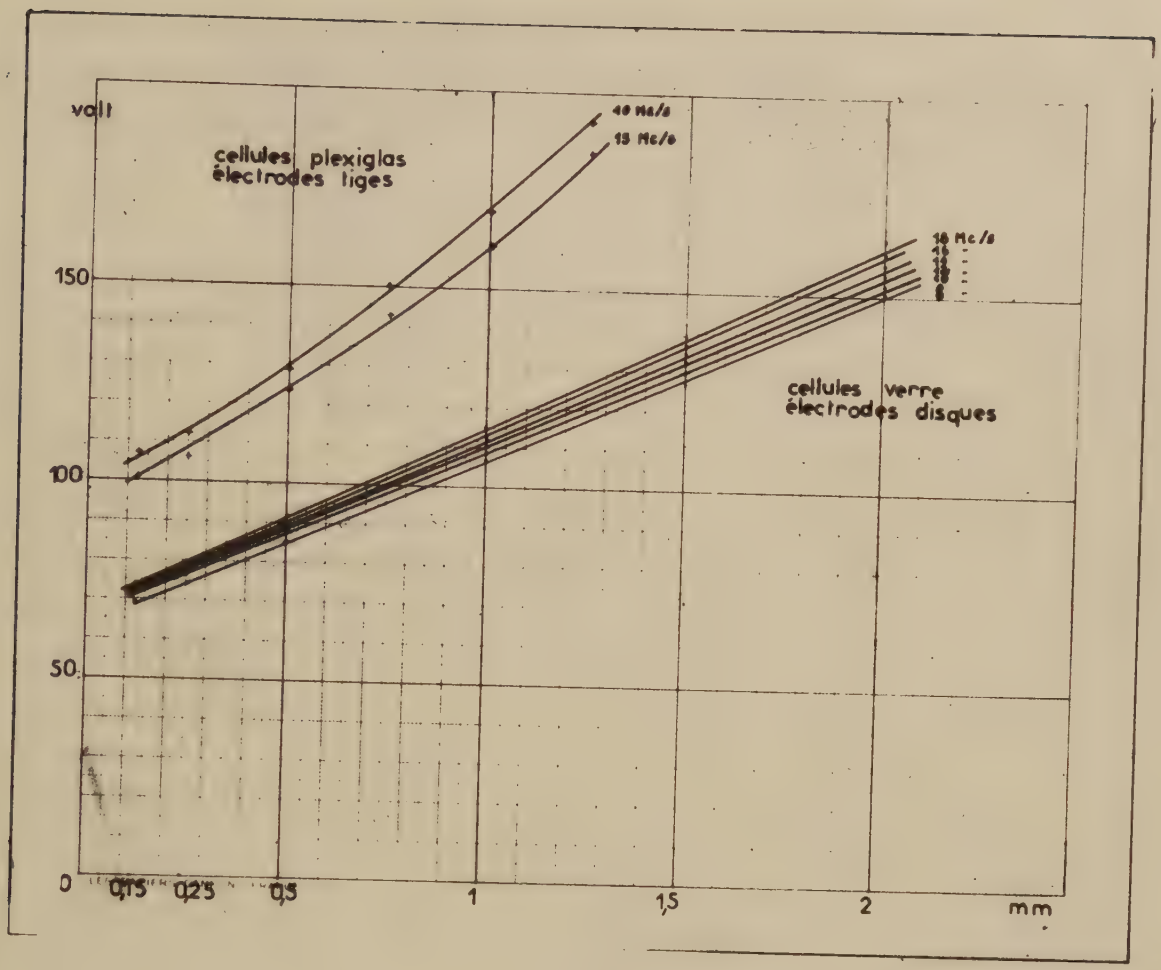


FIG. 17 Tension minimum d'ionisation
en fonction de l'espace interélectrodes .

L'évacuation des gaz s'effectuant à l'air libre, nous choisissons une pression d'entrée légèrement supérieure à la pression atmosphérique en vue d'obtenir une vitesse du gaz vecteur sensiblement égale en tous points de la colonne.

La ligne de base obtenue (Figure 18) avec un déroulement du papier enregistreur de 0,3 mm/mn présente un bruit de fond atteignant au maximum 0,15 mV le jour pour diminuer très sensiblement la nuit (0,02 mV). Cette variation diurne semble provenir principalement de la mauvaise stabilité du secteur. Cependant, la dérive de la ligne de base étant du même ordre de grandeur que le bruit de fond on ne tient compte que de ce dernier en ayant recours à une vitesse relativement rapide de déroulement de la bande (30 mm/mn). Ainsi, à condition de procéder à des analyses courtes pour pouvoir négliger la dérive de la ligne de base, il est possible de déterminer la sensibilité du détecteur.

Nous avons déjà indiqué que le nombre de plateaux théoriques d'une colonne s'exprimait par la relation :

$$r = 16\left[\frac{d_R}{W_b}\right]^2$$

Les deux chromatogrammes des figures 19 et 20, relatifs à l'hydrogène, illustrent ce calcul dont les résultats sont reportés dans le tableau V. Signalons que le temps de rétention de l'air est supérieur à celui de l'hydrogène avec une colonne de tamis moléculaire ou de gel de silice. Ainsi, dans le calcul du nombre de plateaux théoriques nous n'utilisons que la distance de rétention non corrigée d_R de l'hydrogène.

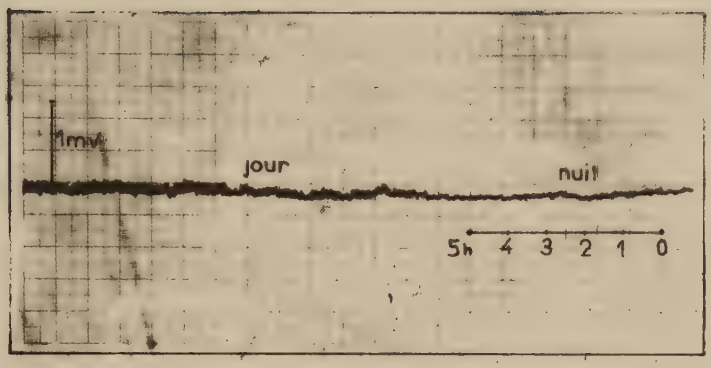


FIG. 18 Ligne de base

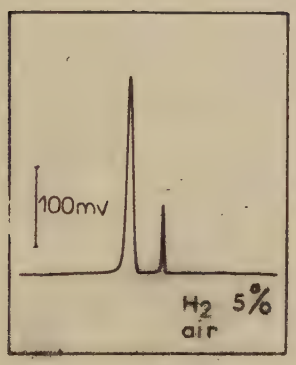


FIG. 19

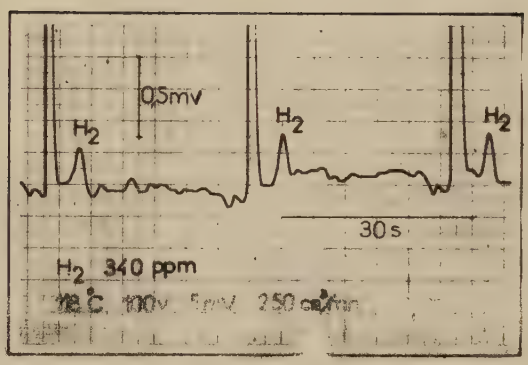


FIG. 20

Analyses d'H_2 pour le calcul du nombre de plateaux théoriques.

TABLEAU V

Calcul du nombre de plateaux théoriques.

Chromatogramme	Température °C	Pression d'entrée Bar	d_R mm	W_b mm	r
Figure 19	18	3,3	18	1,2	3600
Figure 20	118	5,8	4,9	0,4	2400

Bien que le volume de rétention soit une fonction inverse de la température, ces deux chromatogrammes montrent que la colonne effectue une séparation correcte avec une durée d'analyse ne dépassant pas la minute.

On doit signaler que le séjour prolongé des composants électroniques à la température de 118°C (Figure 20) entraîne une forte instabilité de l'ensemble de détection ce qui laisse présager quelques difficultés en chromatographie à température programmée.

III.1.2. Sensibilité.

Si l'aire du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration du soluté, elle peut bien entendu varier avec la sensibilité de l'enregistreur et la vitesse de déroulement de la bande. C'est pourquoi DIMBAT, PORTER et STROSS (121) ont proposé, pour calculer la sensibilité d'un détecteur, une formule dans laquelle un échantillon de masse connue m_i exprimée en milligrammes fournit un pic d'aire A_i, exprimée en centimètres carrés.

$$S_D = \frac{A_i \times s_e \times D_r}{v_p \times m_i} \qquad \text{(III.1).}$$

avec S_D sensibilité du détecteur, en cm^3 x mV/mg,
s_e sensibilité de l'enregistreur, en mV/cm,
D_r débit réel à la sortie de la colonne, en cm^3/mn,
v_p vitesse de déroulement de la bande de l'enregistreur, en cm/mn.

Dans nos expériences, les mesures de débit sont effectuées à l'aide d'un débimètre à film de savon. La connaissance du débit réel de sortie de la colonne nécessite une double correction, afin de tenir compte de la saturation du gaz par l'humidité et de la température de la colonne. Le débit réel D_r, exprimé en cm^3/mn s'écrit :

$$D_r = \frac{D_m (P - p) (273 + \theta_c)}{P (273 + \theta_e)} \qquad \text{(III.2.)}$$

avec D_m débit mesuré en cm^3/mn,
P pression atmosphérique en torr,
p pression partielle de vapeur d'eau en torr à la température ambiante,
θ_c température de la colonne en °C,
θ_e température extérieure en °C.

Les chromatogrammes des figures 21 et 22 comportent tous les deux un pic d'hydrogène. En substituant au terme m_i de la relation de DIMBAT (III.1) la concentration C_i en ppm, nous pouvons calculer la sensibilité S'_D de l'appareil en cm^3 x mV/ppm. Les différentes valeurs nécessaires à ce calcul sont reportées dans le tableau VI. On note que S'_D varie d'un chromatogramme à l'autre.

La sensibilité, définie par le facteur S'_D, est sans doute commode dans le cas d'un détecteur à conductibilité thermique puisque l'aire du pic diminue beaucoup avec l'augmentation de débit du gaz vecteur. Dans le cas de notre détecteur, au contraire, la sensibilité varie peu avec le débit.

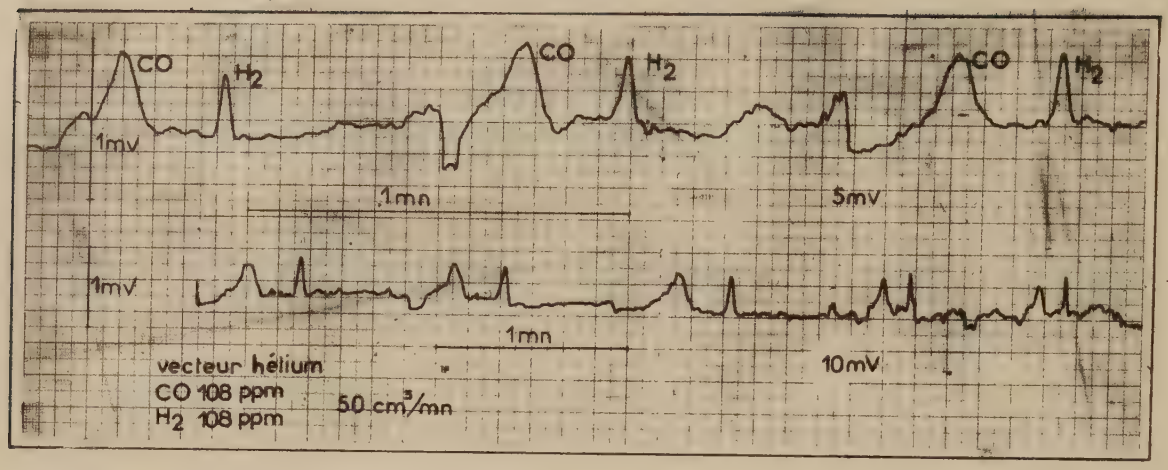


FIG. 21 Analyse H_2-CO sur tamis moléculaires avec deux sensibilités différentes .

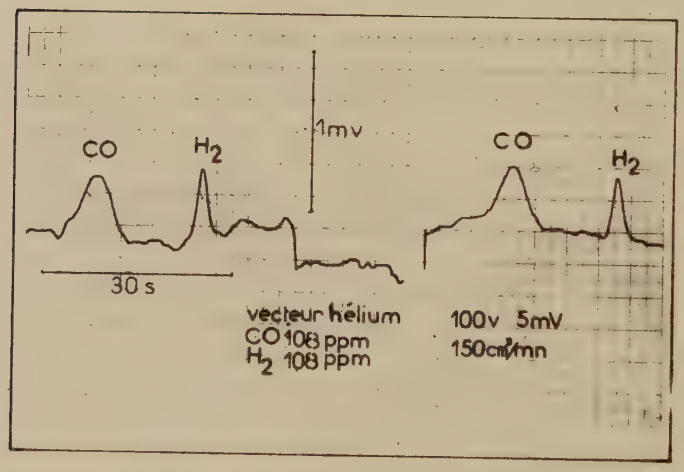


FIG. 22 Analyse H_2-CO sur gel de silice .

TABLEAU VI

Calcul de S'_D.

Chromatogramme	A_i cm^2	s_e mV/cm	D_r cm^3/mn	v_p cm/mn	C_i ppm	S'_D $cm^3 \times mV/ppm$
Figure 21	0,95	0,33	55	12	108	$2,23.10^4$
Figure 21	0,88	0,33	168	12	108	$6,32.10^4$

Ainsi, sur la figure 23 , nous avons seulement marqué la hauteur du pic chromatographique obtenu avec un même soluté. Avec un catharomètre, nous observons une décroissance du signal très importante (de 90 à 5). La forme de la courbe, presque hyperbolique, justifie l'emploi du terme D_r dans la formule de DIMBAT, le produit $A_i \times D_r$ devant rester constant. Avec le détecteur à ionisation par haute fréquence, la décroissance correspond à un intervalle de 620 à 595 dans les mêmes conditions. Par suite, l'aire du pic variant beaucoup moins à la suite de variations importantes du débit, le facteur S'_D se révèle inadéquat pour juger de la sensibilité de l'ensemble à haute fréquence par rapport à d'autres moyens de détection.

D'autre part, comme il faut tenir compte de la valeur du bruit de fond, la détermination du minimum détectable paraît la plus appropriée en vue de la comparaison des divers systèmes de détection.

Si on pose que le signal est repérable lorsque sa hauteur est le double de l'amplitude crête à crête du bruit de fond, ayant défini la

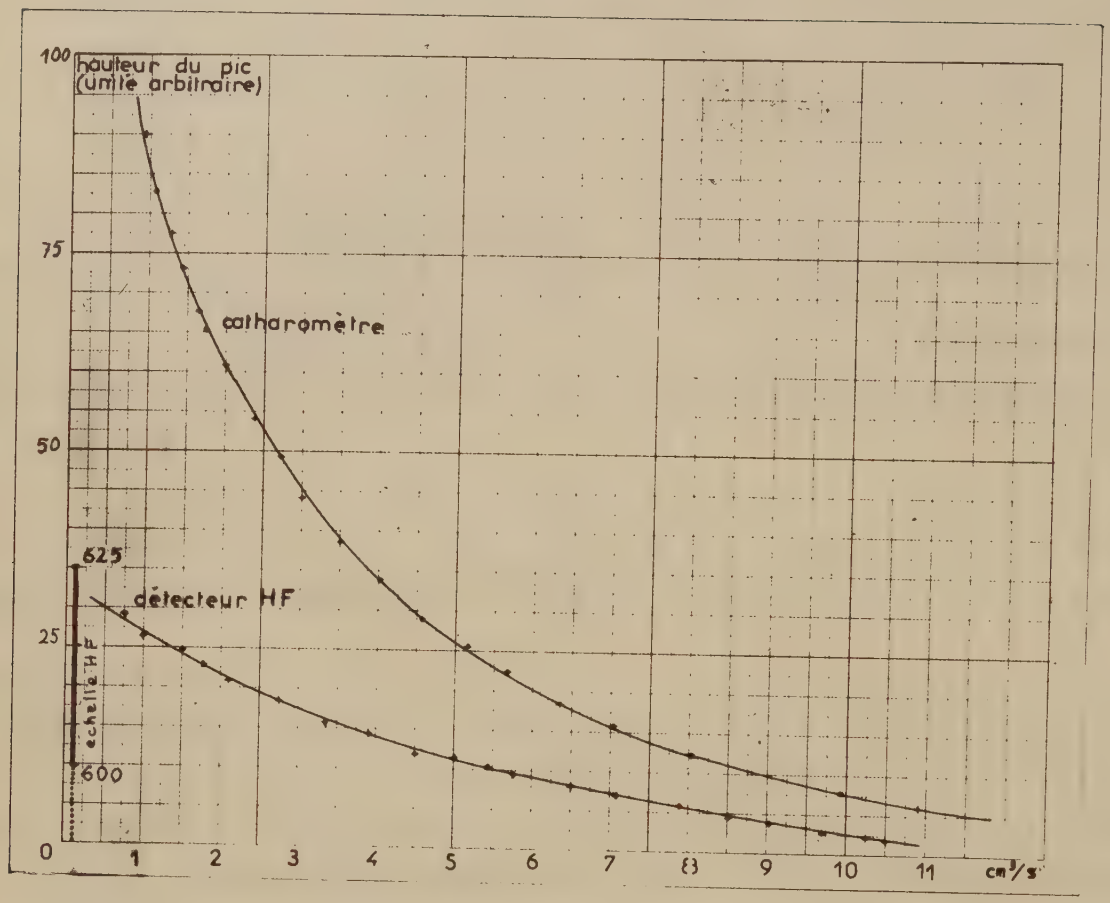


FIG. 23 Hauteur du pic en fonction débit.

concentration C_i du soluté en ppm, on peut exprimer le minimum détectable par la relation :

$$M_D = C_i \times \frac{2\,h}{H} \qquad \text{(III.3)}$$

avec h amplitude crête à crête du bruit de fond,
H hauteur du pic.

A partir des chromatogrammes (Figures 21 et 22) utilisés pour le calcul de S'_D, on a obtenu les valeurs de M_D reportées dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Calcul du M_D pour H_2 et CO.

Chromatogramme	C_i ppm	h mm	H_{H_2} mm	H_{CO} mm	$M_{D(H2)}$ ppm	$M_{D(CO)}$ ppm
Figure 21	108	2	21	19	20,3	23,8
Figure 22	108	2	21	19	20,3	23,8

Il faut remarquer que la forme du pic n'intervient pas dans ce calcul et que la sensibilité de l'enregistreur est identique dans les deux cas.

Pour cette cellule qui révèle une certaine instabilité il est également possible de prendre en compte,au lieu de la valeur momentanée du bruit de fond,la dérive h' de la ligne de base sur plusieurs analyses, si la sensibilité de l'enregistreur est modifiée entre temps. Le chromatogramme du dosage de l'oxygène (Figure 24) en donne un exemple.

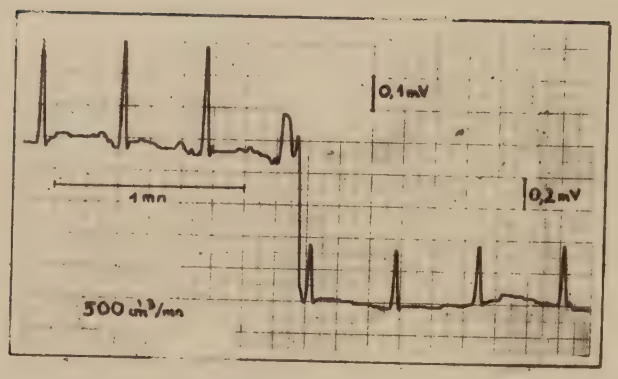


FIG. 24 Analyse d'O_2.

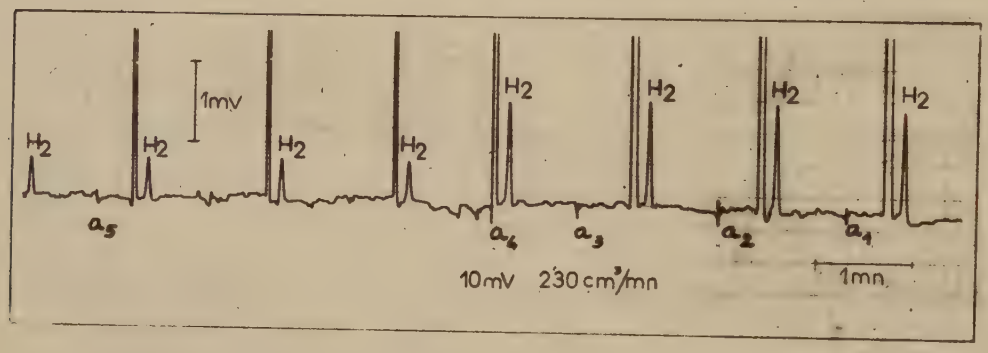


FIG. 25

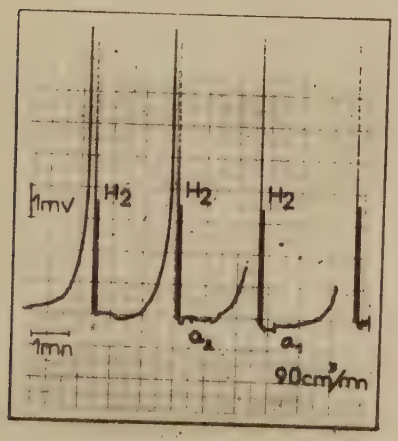


FIG. 26

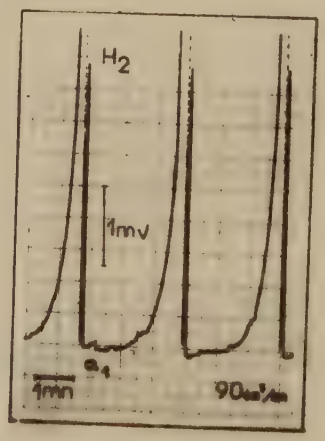


FIG. 27

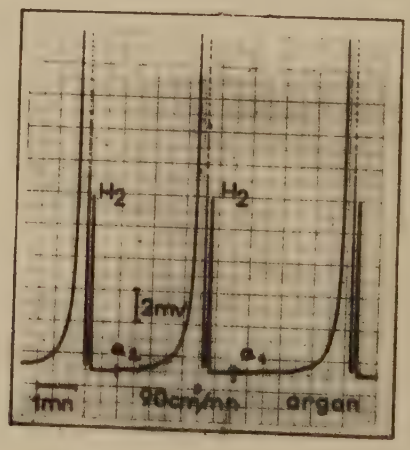


FIG. 28

TESTS de Fidélité.

En effet, en passant à une sensibilité double, la hauteur du pic n'est pas exactement doublée car une inversion se produit à l'arrivée du soluté. Cependant, le calcul du minimum détectable, reproduit au tableau VIII, n'en est pas affecté si l'on mesure très exactement les écarts h' de la ligne de base.

TABLEAU VIII

Calcul du M_D pour O_2.

Figure 24	C_i ppm	h' mm	H mm	M_D ppm
s_e = 0,2 mV/cm	22	3	19	7
s_e = 0,1 mV/cm	22	5,5	33,5	7

III.1.3. Fidélité.

Un appareil est dit fidèle si, pour une concentration constante du soluté, il donne toujours la même réponse lorsque toutes les conditions opératoires sont les mêmes.

Les points a_1, a_2, a_3, etc ... des chromatogrammes des figures 25 à 28 font apparaître les différents arrêts de l'analyse en cours. La reprise s'effectue à partir du même point, mais à un autre instant.

La reproductibilité est de l'ordre de 2 % avec les deux gaz vecteurs, hélium (Figures 25, 26 et 27) ou argon (Figure 28).

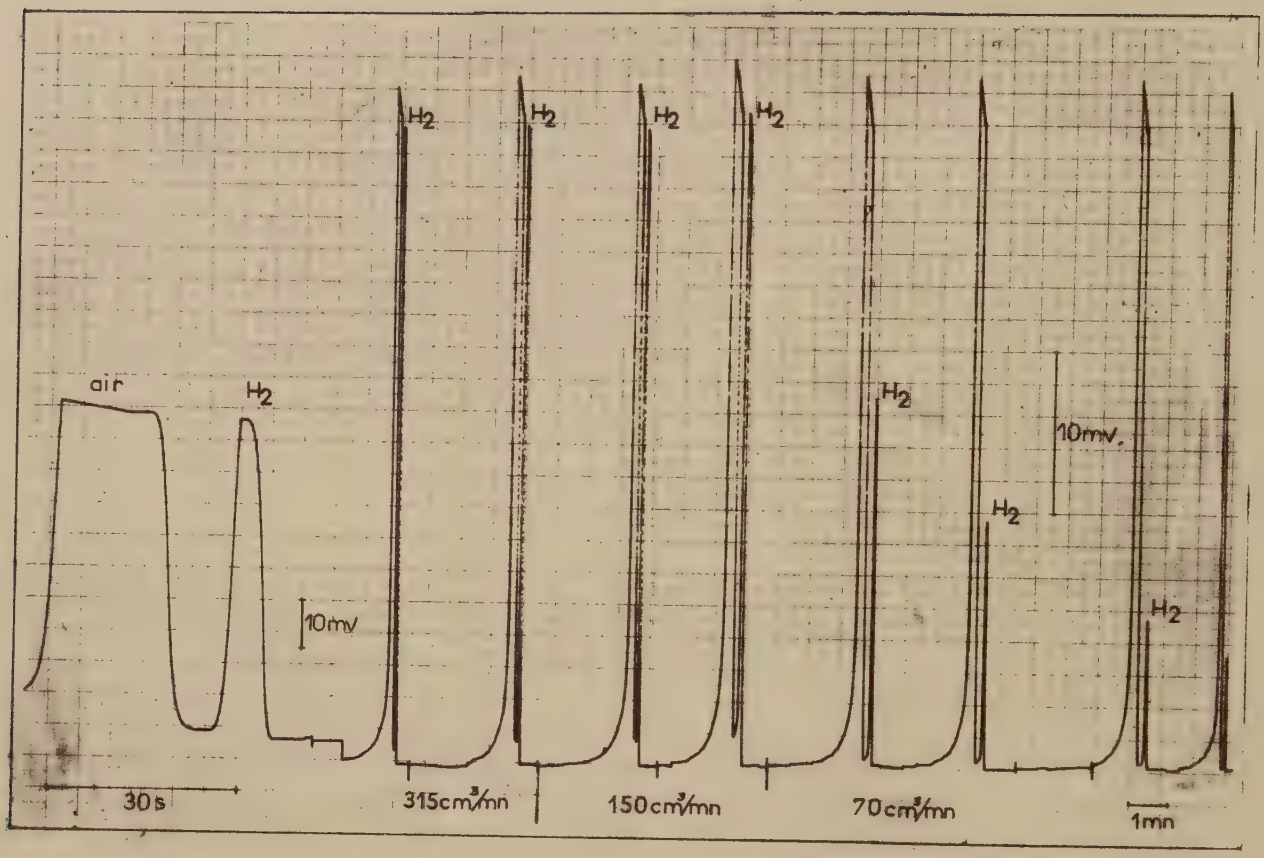


FIG. 29 Analyse H_2-air.

III.1.4. Linéarité.

Au vu de ces premières séries de mesures à l'aide de la cellule de verre, il ne nous a pas paru raisonnable d'effectuer un test de linéarité du détecteur à partir d'une concentration de l'ordre de grandeur du minimum détectable pour un gaz donné. En effet, malgré une bonne reproductibilité des résultats, le moyen de détection mis en oeuvre présente une instabilité au maximum de sensibilité de l'enregistreur qui ne permet pas d'étude sérieuse aux très faibles concentrations.

D'autre part, une forte concentration d'un constituant gazeux provoque l'arrêt de la décharge. Si l'hélium est pris comme gaz vecteur, l'ionisation réapparaît dès que le soluté à forte concentration n'est plus présent dans la cellule. Tandis qu'avec l'argon comme gaz vecteur, le plasma ne se rétablit que si la tension de maintien à laquelle il était soumis avant l'extinction est bien supérieure à la tension d'amorçage.

Si nous introduisons dans le chromatographe un mélange d'air et d'hydrogène à 10 %, nous remarquons que le pic d'air présente un front particulier caractérisant la saturation du système de détection pour cette forte concentration d'air. Si celle-ci est augmentée progressivement, la hauteur du pic est pratiquement invariable tandis que sa largeur à la mi-hauteur s'amplifie très légèrement (Figure 29).

Les introductions de concentrations successives en hydrogène (15 %, 25 %, 40 %, 70 %) démontre que cet inconvénient existe aussi pour ce constituant. Une variation brusque du débit de 150 à 315 cm^3/mn, pour essayer d'éliminer ce phénomène de saturation grâce à un passage plus rapide du soluté dans la cellule, fait seulement apparaître un pic de forme plus symétrique. Le front du pic obtenu dans ce dernier cas est bien mis en évidence par un déroulement plus rapide de la bande d'enregistrement.

La figure 30 présente l'évolution de la fréquence du circuit oscillant et du courant de plaque du tube oscillateur en fonction de la concentration du soluté et de l'écartement des électrodes. Nous avons choisi pour cela des concentrations d'air allant de 0,1 % à 1 % dans l'hélium. Les courbes obtenues montrent que la diminution du courant est d'autant plus importante que l'espace interélectrode est plus faible. Ceci vient à l'appui de l'interprétation que nous avions donnée au chapitre précédent : le libre parcours moyen des électrons, inversement proportionnel à leur nombre, diminue si le volume de la décharge est plus restreint; la fréquence des collisions électrons-neutres augmente et, comme elle est inversement proportionnelle à la conductivité du plasma, le courant diminue.

Il faut remarquer que pour un écartement des électrodes inférieur ou égal à 1 mm la variation relative du courant est plus élevée que la variation relative de la fréquence. Au-dessus de cette valeur la variation relative de la fréquence est plus importante.

Nous savons que l'hélium et l'argon commerciaux, même ceux de la qualité U, contiennent encore un certain nombre d'impuretés. En effet, lors du remplissage des bouteilles, il est très difficile d'éliminer en particulier les quelques ppm d'air occlus. A la fin de sa fabrication le gaz lui-même contient quelques impuretés. C'est ainsi qu'avec cette cellule nous avons remarqué que les instabilités de la ligne de base étaient plus faibles lors d'emploi de bouteilles neuves. Les gaz rares diffusant plus vite que les impuretés, celles-ci se concentrent plus aisément dans le fond de la bouteille. Par l'atténuation du bruit de fond et de la dérive de la ligne de base, la purification du gaz vecteur doit faciliter les analyses de traces.

Pour des raisons d'encombrement, surtout dans le four du chromatographe où est placée la cellule de verre, les tubulures d'entrée et de sortie ont une forme coudée qui provoque un écoulement turbulent des fluides

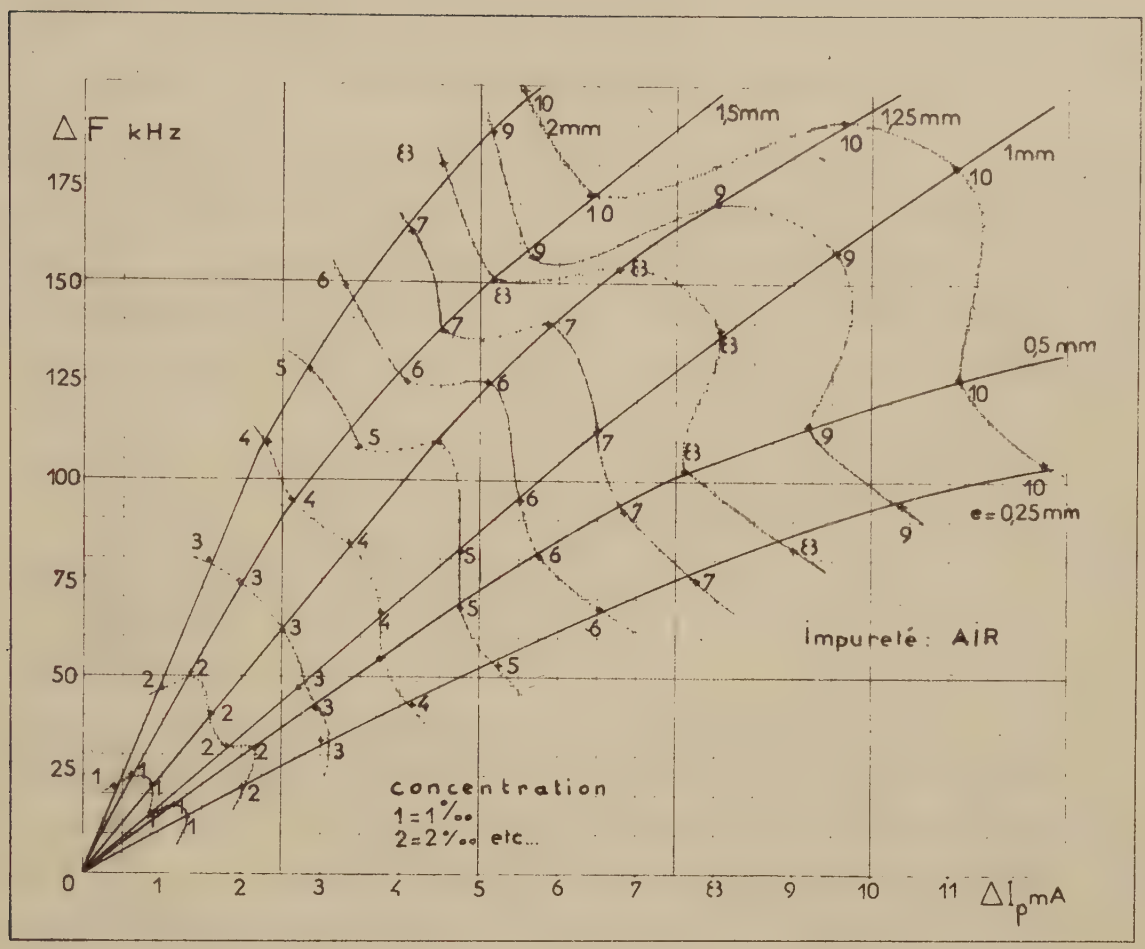


FIG . 30 Variation de la fréquence en fonction du courant plaque pour plusieurs valeurs de l'espace interélectrodes.

à l'intérieur de la cellule. De plus, les disques de platine de cette cellule, relativement minces, manquaient de rigidité et pouvaient entrer en vibration au cours des analyses.

En résumé, nous retiendrons du point de vue pratique, la bonne sensibilité de cette cellule. Cependant son instabilité nuit à une utilisation industrielle. Pour essayer de pallier ce défaut, nous avons construit une nouvelle cellule dont nous allons maintenant étudier les performances.

III.2. CELLULE DE PLEXIGLAS 1er Type.

Les analyses sont effectuées suivant le schéma de principe de la figure 11 (122).

La cellule n'étant plus placée dans le four mais dans une enceinte hors du four, nous ne sommes plus gênés par des problèmes d'encombrement. Ainsi, nous avons pu concevoir une nouvelle cellule que nous avons déjà décrite. Le changement de matériau est simplement dû à la plus grande commodité d'usinage du plexiglas qui, par ailleurs, est un excellent isolant. L'écoulement laminaire des gaz à l'intérieur de la cellule amène en particulier une amélioration de la ligne de base. Nous allons étudier, dans ce qui suit, les possibilités de cette nouvelle version du détecteur à ionisation par haute fréquence.

III.2.1. Stabilité.

Les figures 31, 32 et 33 présentent l'allure des lignes de base dont l'observation permet de préciser certaines conditions opératoires.

En ce qui concerne la valeur optimale de la tension de plaque de l'oscillateur, il est bien évident qu'elle se situe dans une gamme dont

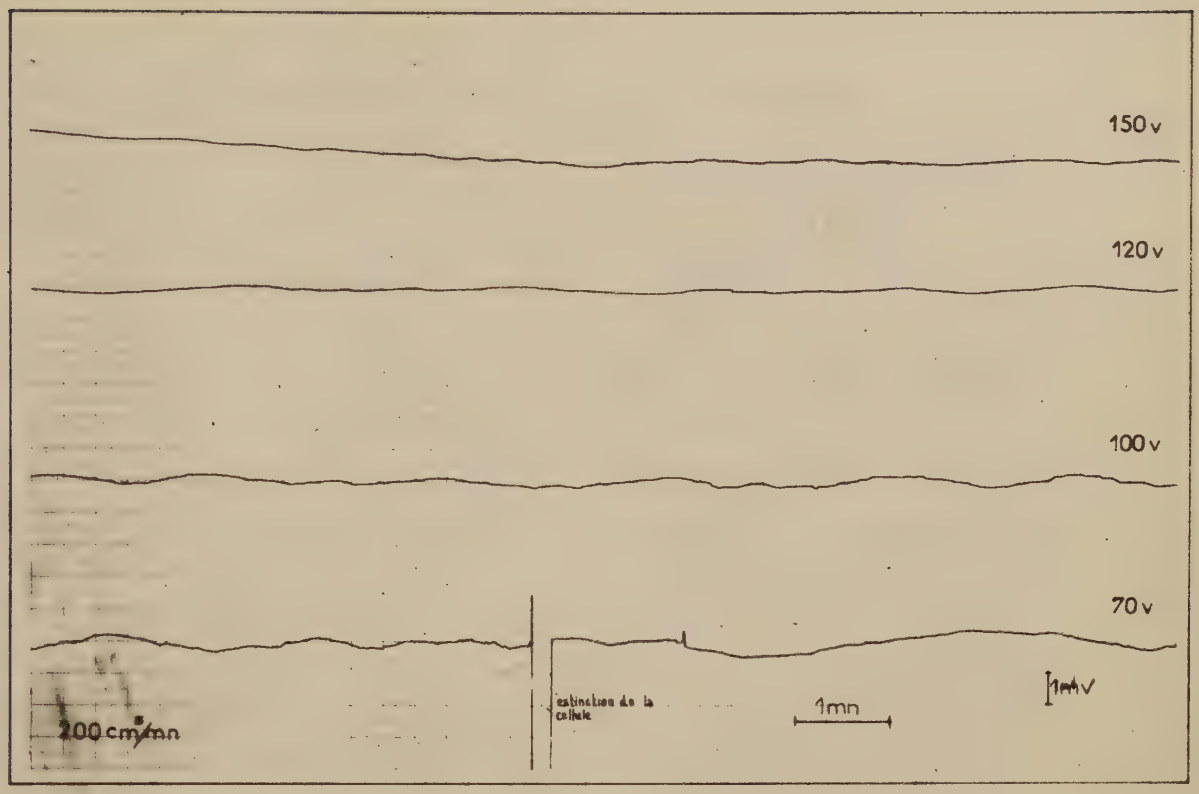


FIG. 31 Lignes de base pour diverses tensions .

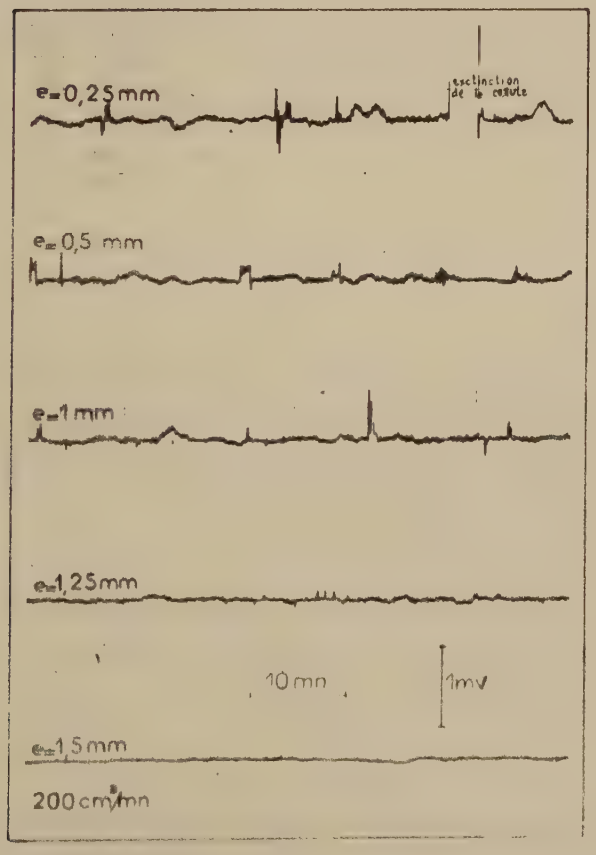


FIG. 32 Lignes de base pour divers espaces intéréléctrodes

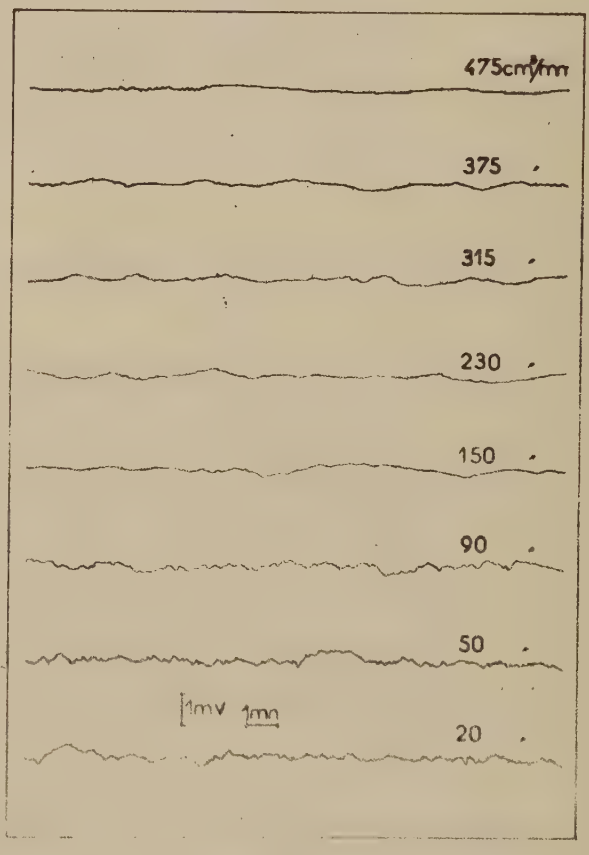


FIG. 33 Ligne de base pour divers débits

la valeur minimale doit être supérieure à la tension d'amorçage de l'ionisation. Quant à la limite supérieure, elle semble plutôt être fonction du tube lui-même. L'utilisation de la lampe à une tension trop élevée se traduit par une dérive constante de la ligne de base. Mais il est aussi possible que cette dérive soit dûe à l'échauffement du plexiglas, le diamètre des électrodes n'étant inférieur que de quelques centièmes de millimètres au diamètre de la cavité intérieure.

Contrairement à ce que l'on aurait pu prévoir à priori, ce n'est pas le plus faible espace entre les électrodes qui conduit à la meilleure ligne de base possible. La raison en est que pour une distance interélectrodes inférieure au diamètre d'ouverture d'arrivée des gaz, ces électrodes obstruent, en quelque sorte, le passage direct du flux gazeux. De plus, si cette distance est inférieure à un millimètre, le plasma déborde du volume strictement limité aux faces planes des électrodes produisant ainsi des effets de bords parasites.

Enfin, les instabilités diminuent avec l'augmentation du débit du gaz vecteur. A ce sujet il faut signaler le changement de couleur de la décharge luminescente lorsqu'on impose de grandes variations au débit. Pour l'hélium, par exemple, on passe d'une couleur bleue foncée à une lueur rosée lorsque le débit augmente.

III.2.2. Linéarité.

Il est possible à présent de connaître le seuil de confiance que l'on peut accorder à ce dispositif. Pour cela nous examinons la variation de fréquence du circuit oscillant pour des concentrations de H_2, O_2, N_2, CO, CH_4, C_2H_6 et C_3H_8 allant de 0,1 % à 1 %.

Les résultats qui sont donnés sur la figure 34 montrent que la linéarité est excellente dans le domaine des traces, domaine qui nous intéresse au premier chef.

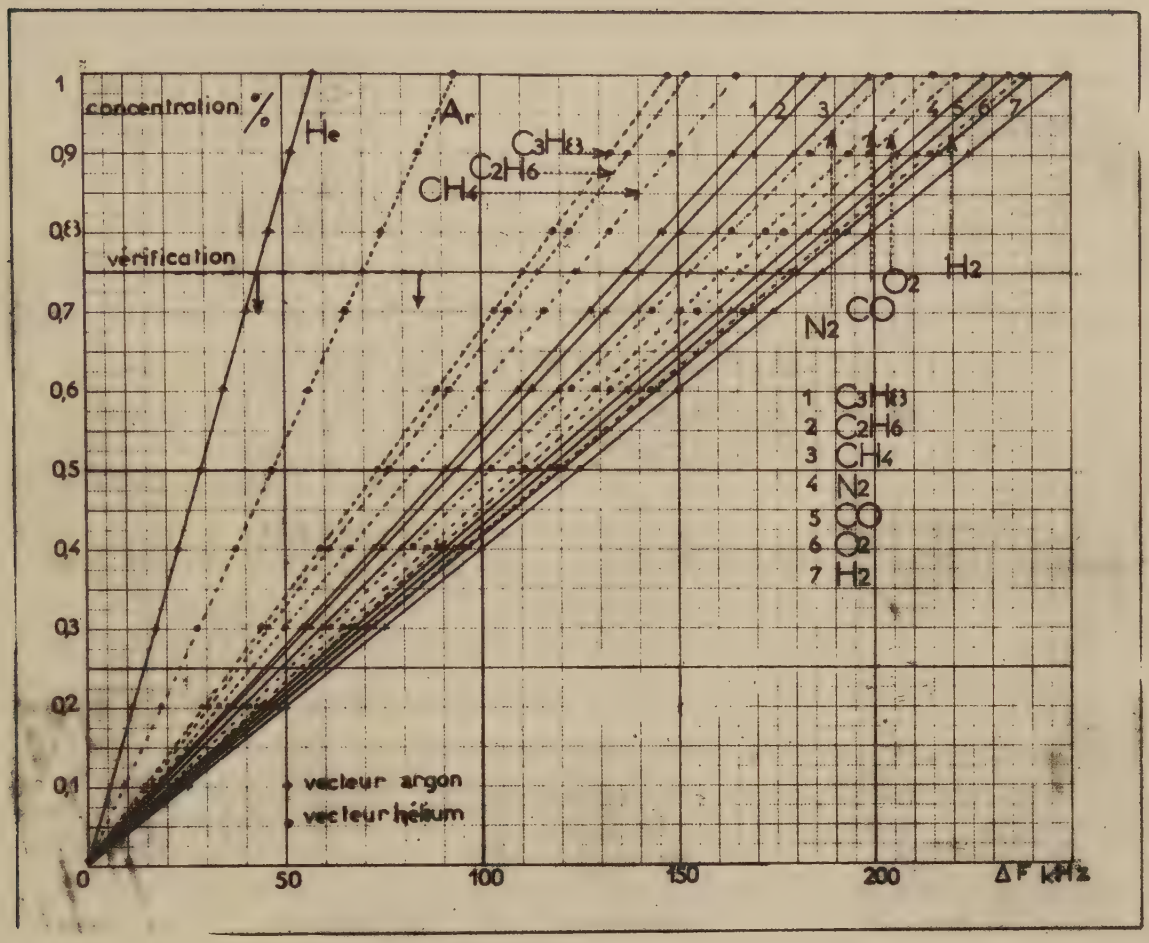


FIG. 34 Variation de la fréquence en fonction de la concentration.

Dans le chapitre II nous avons vu qu'il était plus avantageux d'utiliser la variation du courant que la variation de la fréquence. Les expériences qui correspondent à la figure 34 ont précédé l'étude des variations de courant.

Notons qu'il est facile de déduire la variation de courant correspondant à ces variations de fréquence pour un écartement donné des électrodes (cf Figure 30). De plus,on peut trouver l'espace interélectrodes qui donne la meilleure linéarité dans une zone bien déterminée de la concentration du soluté en utilisant comme paramètre électrique de mesure la variation du courant plaque.

III.2.3. Sensibilité.

La figure 34 montre en outre que l'hydrogène est le soluté qui donne la plus grande variation à concentration égale avec les autres gaz, le détecteur étant moins sensible aux composés organiques tels le méthane, l'éthane ou le propane. De plus, une concentration d'argon dans le gaz vecteur hélium provoque une variation de fréquence plus grande que la même concentration d'hélium dans le gaz vecteur argon. Ainsi l'hélium, plus sensible que l'argon, est-il le plus souvent employé.

Les nouveaux chromatogrammes obtenus avec cette cellule sont présentés par les figures 35 à 38.

Le premier concerne une analyse d'hydrocarbures avec une température de colonne de 115°C. La liaison entre la cellule et la colonne de séparation à l'aide d'un tube capillaire très court peut provoquer sur les pics des anomalies résultant de la différence de température entre le four et l'enceinte thermostatée qui contient la cellule. Le chromatogramme de la figure 35 montre au contraire qu'il n'y a aucune diffusion parasite et que la liaison constitue une perte de charge relativement faible n'affectant nullement les temps et les volumes de rétention des trois corps organiques.

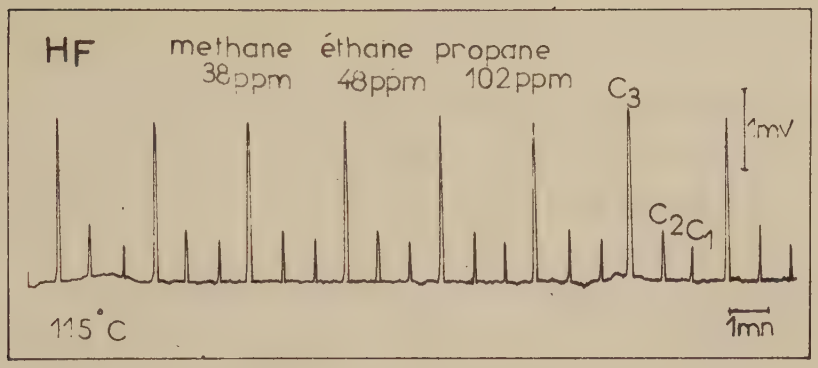


FIG. 35 Analyse méthane, éthane, propane .

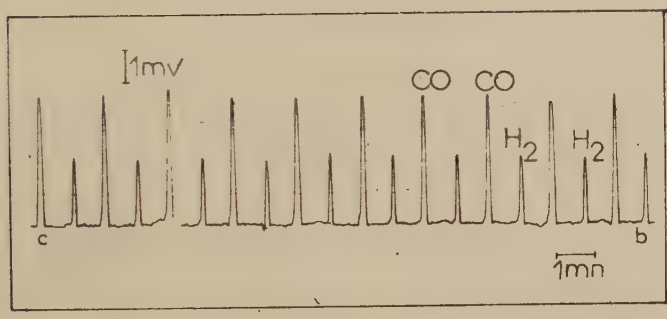


FIG. 36

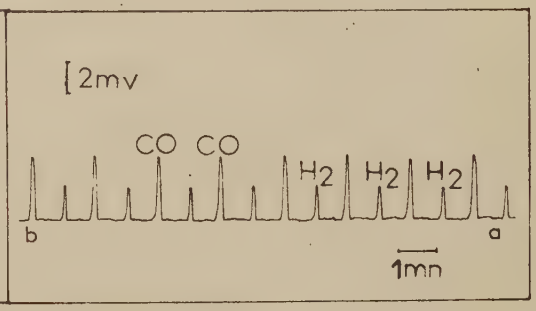


FIG. 37

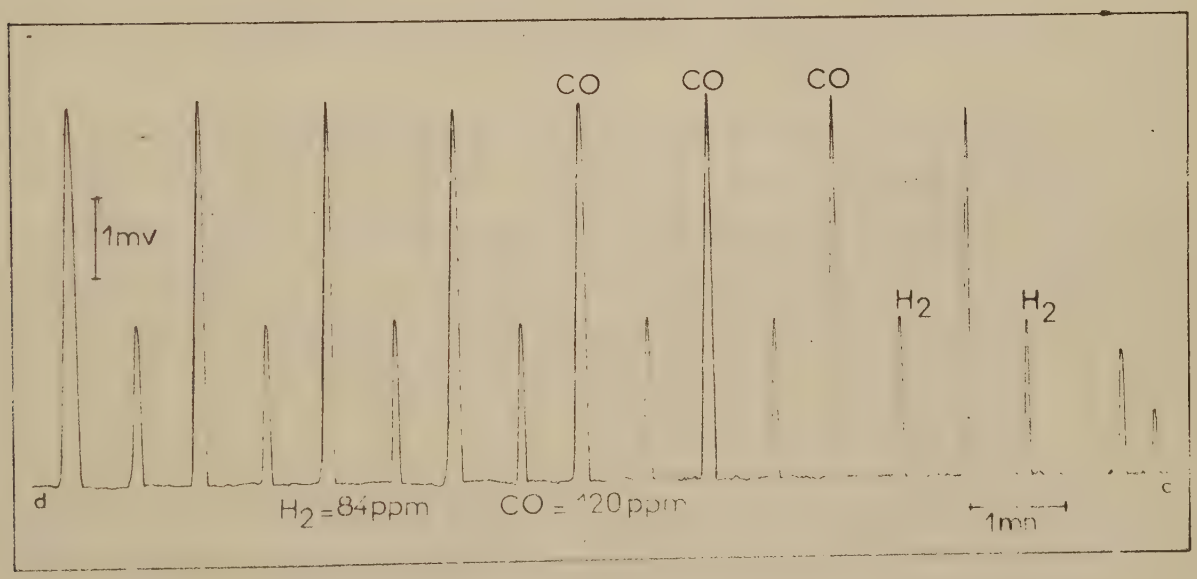


FIG. 38

FIG. 36, 37, 38, Analyses H_2-CO.

Si la sensibilité atteinte est inférieure à celle d'un détecteur à ionisation de flamme pour ces hydrocarbures, elle nous permet cependant des analyses particulièrement intéressantes telles les analyses des fumées de combustion ou des gaz de sidérurgie car les concentrations en hydrocarbures dans ces cas descendent rarement en dessous de 20 ppm.

L'analyse du mélange hydrogène - oxyde de carbone (Figures 36 à 38) effectuée sur trois sensibilités différentes d'une manière entièrement automatique permet d'envisager une utilisation industrielle comme le montre l'excellente stabilité obtenue durant plusieurs heures.

Le tableau IX rassemble les minima détectables obtenus à partir de ces analyses.

TABLEAU IX

Minima détectables pour CH_4, C_2H_6, C_3H_8, H_2 et CO.

Chromatogramme	Gaz	h mm	H mm	M_D ppm
Figure 35	CH_4	1	12,5	6,1
Figure 35	C_2H_6	1	16	6
Figure 35	C_3H_8	1	51	4,1
Figure 38	H_2	1	50	3,3
Figure 38	CO	1	120	2

Il faut noter cependant que l'utilisation de tensions de plaque trop élevées risque de provoquer un échauffement des parois de plexiglas proches de la décharge, limitant ainsi la durée de vie de la cellule.

Dans une dernière partie de ce chapitre, nous allons étudier le comportement de la cellule de détection sous une forme un peu particulière qui permet la détermination du taux de pureté de l'hélium.

III.3. CELLULE DE PLEXIGLAS 2ème Type. (123)

Avant d'aborder les analyses proprement dites, il est intéressant de voir comment nous avons pu élaborer une telle cellule à partir de la précédente. La recherche, tout d'abord, d'une fréquence optimale d'utilisation nous a amené à diminuer le diamètre des électrodes. Ensuite, comme le diamètre de la cavité intérieure restait constant, il convenait de régulariser les flux gazeux à l'intérieur de la cellule. Enfin, il nous a paru nécessaire de connaître l'importance de la variation de la température sur le détecteur.

III.3.1. Recherche de la fréquence optimale.

Jusqu'à présent nous savions que la fréquence utilisée était suffisante pour provoquer l'ionisation du gaz rare à la pression atmosphérique. On pouvait se demander cependant s'il n'était pas possible d'obtenir de meilleurs résultats avec une autre fréquence. Nous avons déjà défini au cours du chapitre II des ordres de grandeur optimaux mais sans nous occuper de l'entretien et de la stabilité de la décharge.

Nous avons utilisé, en premier lieu, la cellule précédente mais en prévoyant un retrait de 3 mm de l'électrode par rapport à la paroi de la cavité qui constitue son support. L'électrode ayant une épaisseur de quelques millimètres, on a pu gagner une partie de ce retrait sur cette épaisseur elle-même. Ceci permet d'éviter un échauffement éventuel du plexiglas, mais a pour conséquence la création d'un petit volume mort autour des électrodes.

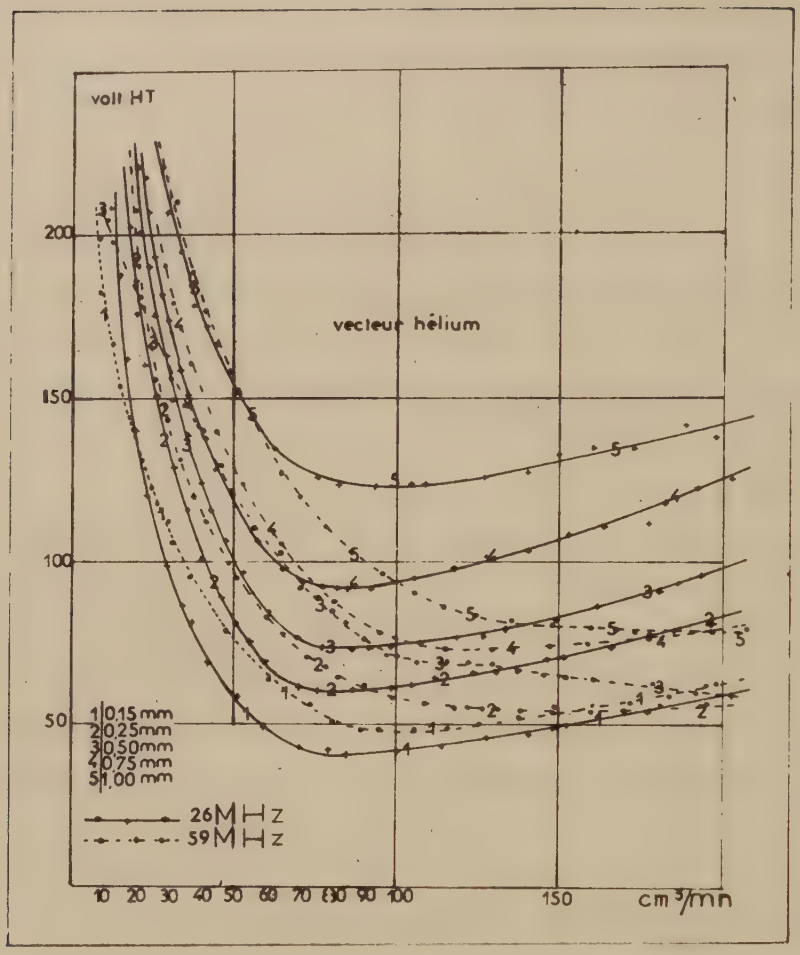


FIG. 39 Variation de la tension d'amorçage en fonction du débit.

La figure 39 montre les courbes obtenues dans ce cas, pour deux fréquences différentes du champ excitateur, en fonction du débit du gaz vecteur pour divers écartements des électrodes.

La tension d'amorçage est fonction du débit du gaz porteur. Pour un débit supérieur à 100 cm^3/mn elle peut devenir inférieure à 100 volts si la distance interélectrode est de 1 mm. On remarque que, si l'on augmente la fréquence, il est possible de diminuer encore cette tension ce qui constitue un grand avantage car la stabilité est meilleure lorsque le champ électrique est faible. Une illustration de ce fait est donnée par les courbes supérieures de la figure 17.

Il est simple ainsi d'utiliser des électrodes dont la surface d'extrémité, de l'ordre de quelques millimètres carrés, présente un rayon de courbure relativement faible pour obtenir une décharge de plus grande intensité grâce à un champ électrique plus élevé. C'est pourquoi, nous avons substitué aux électrodes précédentes des tiges filetées réglables en position, le plasma se formant entre leurs extrémités. Ces dernières ont, de préférence, une forme tronconique qui évite la formation de l'arc électrique avec l'augmentation de la tension de plaque du tube oscillateur.

- Avec cette cellule, nous avons tracé les courbes de variation des tensions d'amorçage et d'entretien du plasma en fonction de la fréquence du champ électrique (Figures 40 à 43).

On y remarque l'importance de ce paramètre puisqu'un minimum très accentué se manifeste sur ces courbes pour des valeurs comprises entre 95 et 105 MHz. Ce minimum est d'ailleurs plus marqué dans le cas de l'hélium où la tension d'entretien peut descendre jusqu'à 30 volts. Il faut aussi remarquer que dans le cas de l'argon utilisé comme gaz vecteur l'espace entre les électrodes doit être aussi faible que possible.

Ces courbes expérimentales constituent pour nous les données fondamentales pour le projet et le calcul de nos appareils.

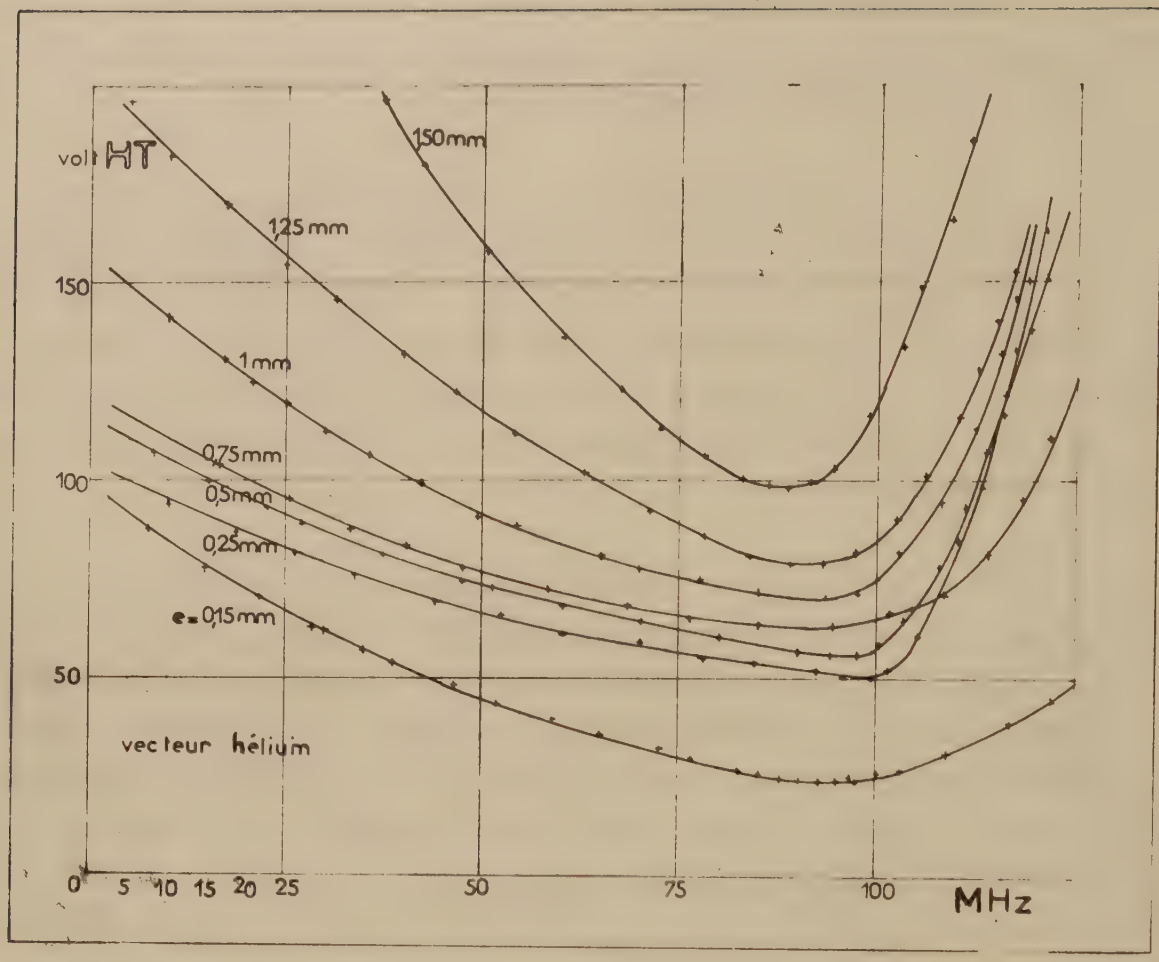


FIG.40 Tension d'amorçage en fonction de la fréquence.

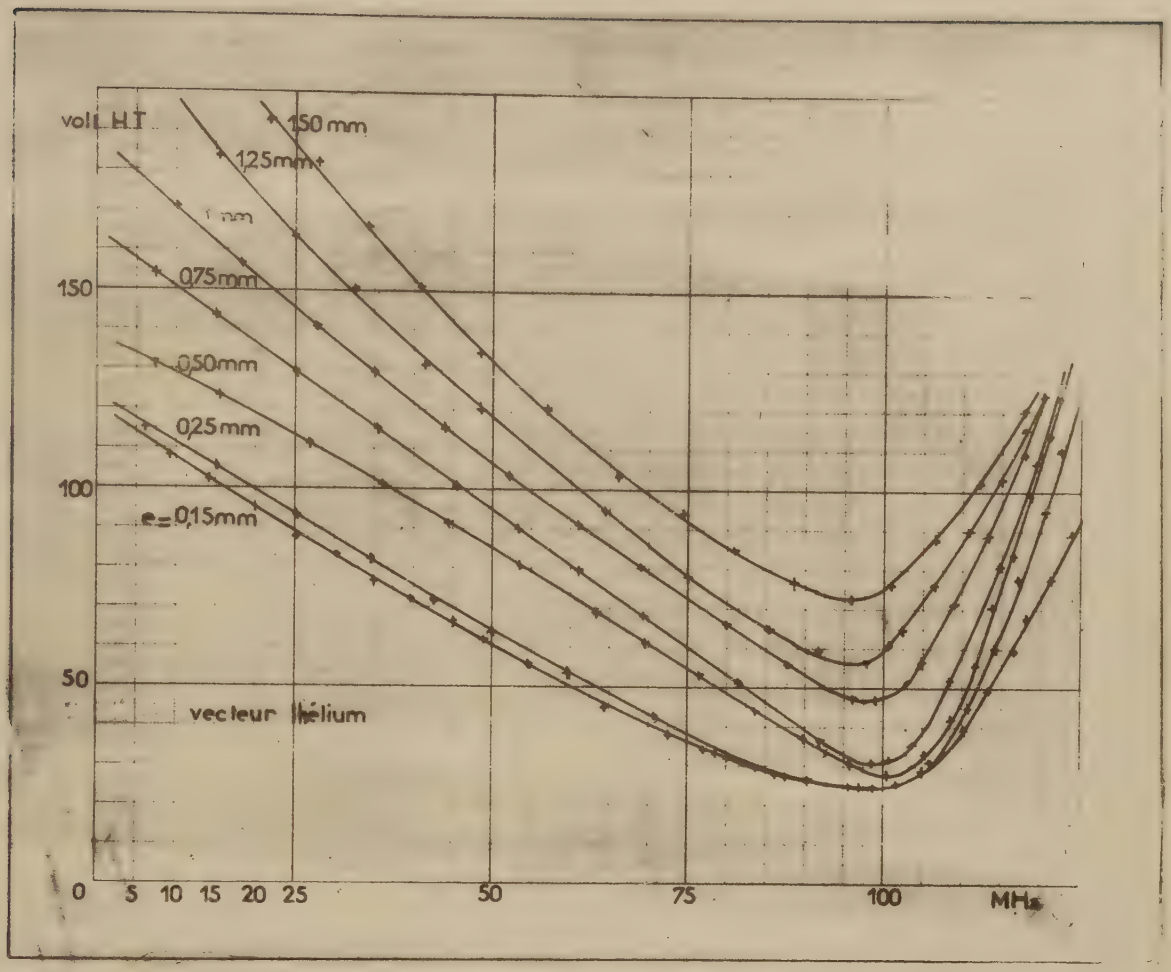


FIG. 41 Tension d'entretien en fonction de la fréquence

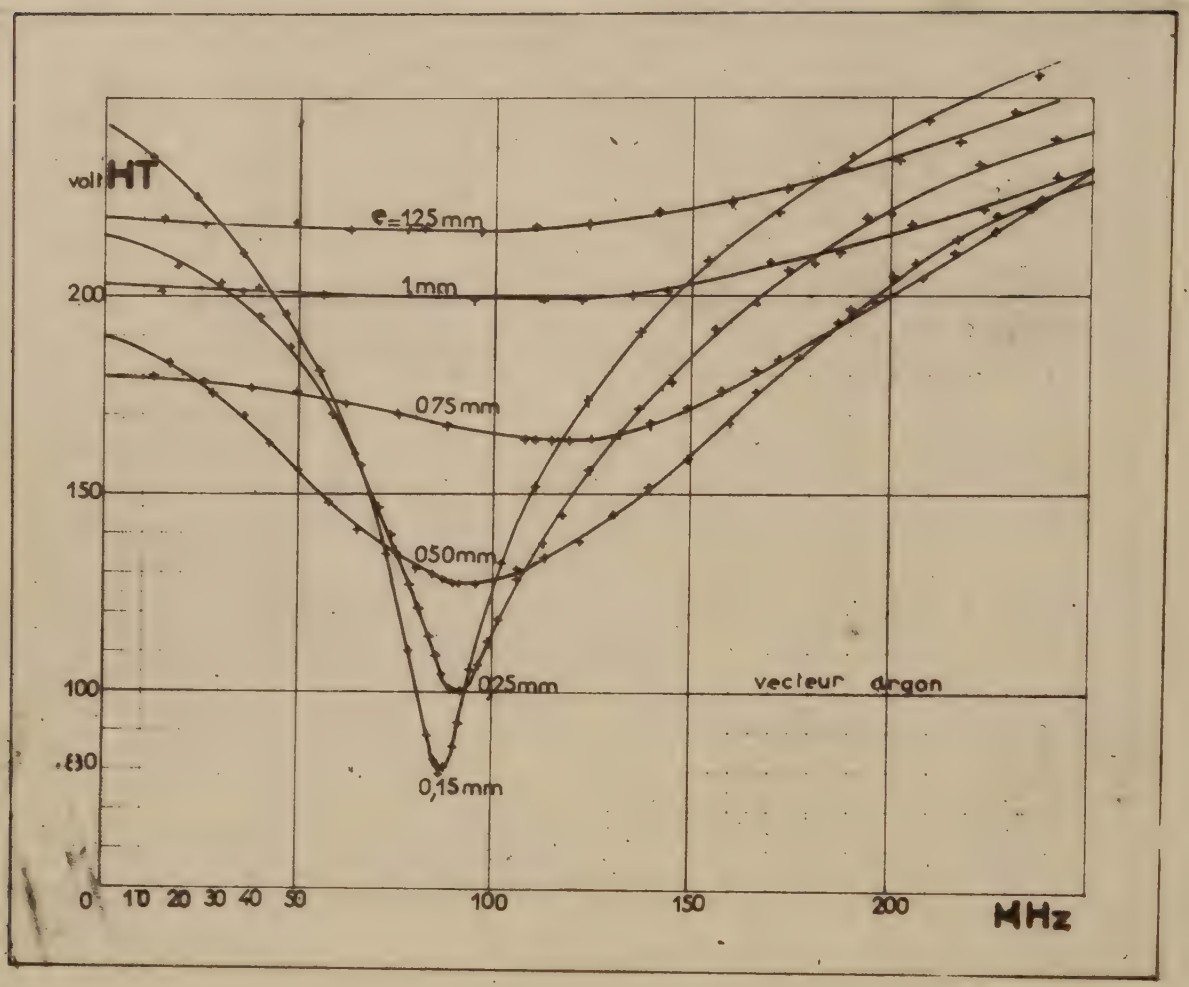


FIG. 42 Tension d'amorçage en fonction de la fréquence.

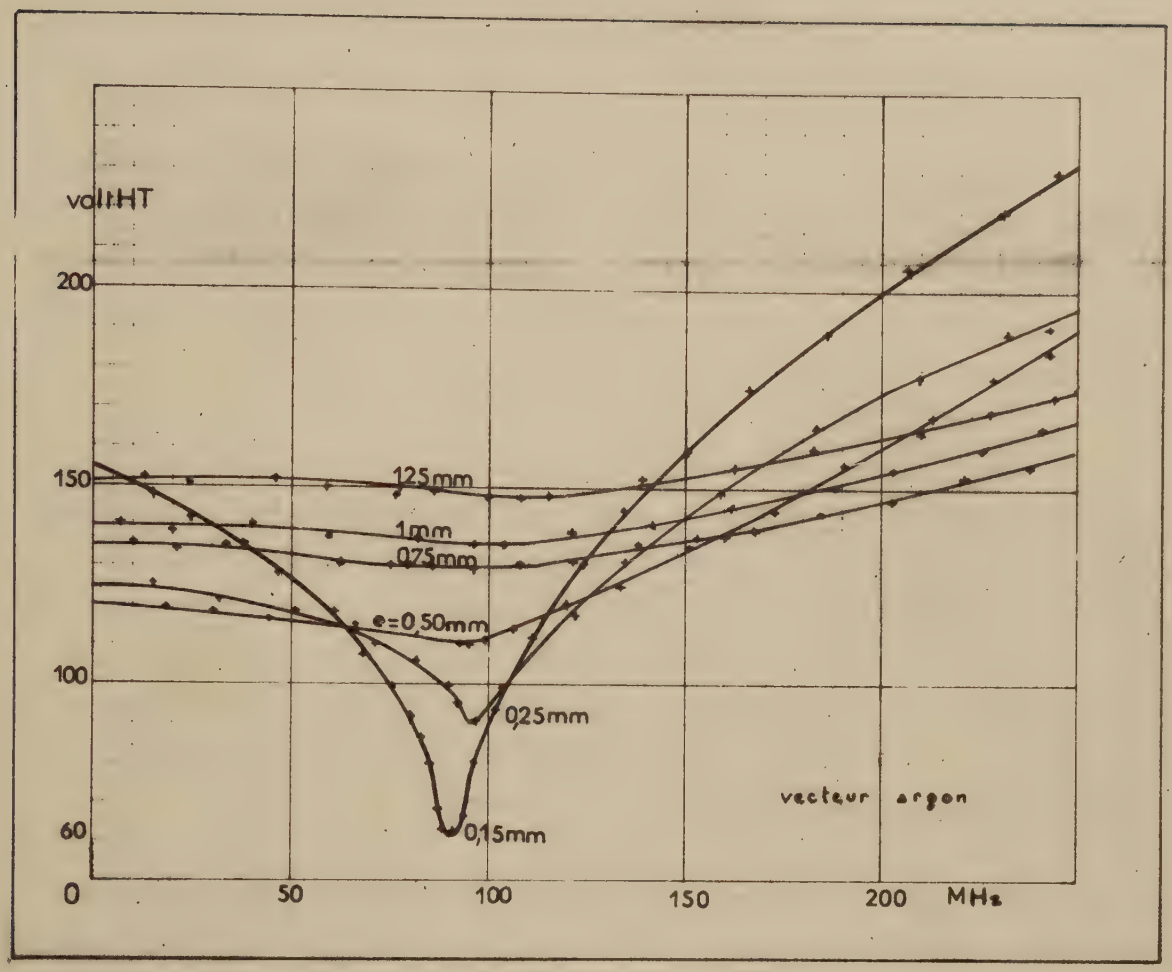


FIG 43 Tension d'entretien en fonction de la fréquence.

III.3.2. Influence de la position du plasma à l'intérieur de la cellule.

Nous avons indiqué dans le paragraphe III.2. que la cellule de plexiglas, dite du 1er type, permettait une bonne stabilité, car son volume intérieur était le plus réduit possible, le gaz traversant directement la zone ionisée. Les conduits cylindriques d'amenée et de sortie des gaz sont alors de même diamètre que l'espace entre les électrodes.

Par contre, avec ce deuxième type de cellule, le volume intérieur est variable car il est limité par les faces inférieures des bouchons qui portent les électrodes, l'avancement ou le recul de ceux-ci s'effectuant à l'aide des vis micrométriques. Ce volume comporte une partie morte, mais la perte de charge est négligeable. Cependant, il faut essayer de déplacer la position du plasma par rapport au passage direct du flux gazeux sans qu'il y ait diffusion du soluté à l'intérieur même de la cellule, comme le montre bien le chromatogramme de la figure 44.

Le débit extrêmement faible, de l'ordre de 35 cm^3/mn, ne permet pas à la totalité des molécules du soluté de traverser la zone ionisée d'une façon régulière, une certaine quantité de ces molécules diffusant à travers le volume intérieur de la cellule sans passer par l'espace interélectrode. Ainsi le flux gazeux de sortie de la cellule n'est pas égal à celui d'entrée, ce qui amène une dissymétrie du pic chromatographique obtenu.

De même, si le plasma est placé à un endroit quelconque à l'intérieur de la cellule, par déplacement de l'écartement des électrodes, nous pouvons également perdre en sensibilité et obtenir à nouveau des pics qui s'inversent (Figure 45).

Les figures 46 et 47 indiquent comment on peut déterminer les valeurs optimales des deux paramètres volume et position en fonction des variations du signal initial pour un débit déterminé. Dans la partie supérieure de ces figures nous avons schématisé le volume intérieur de la

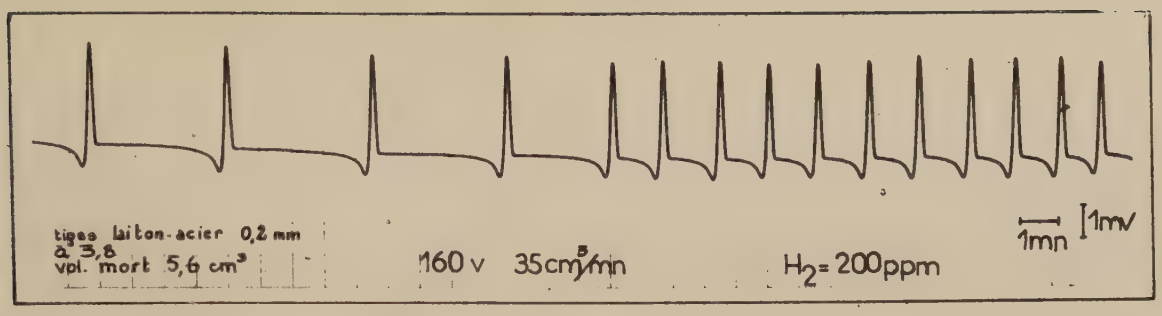


FIG. 44 Analyse d'H_2 .

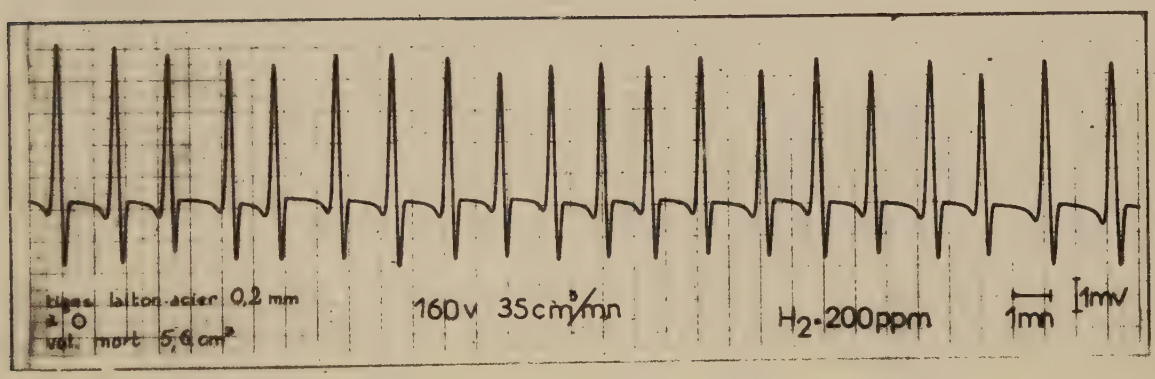


FIG. 45 Analyse d'H_2 .

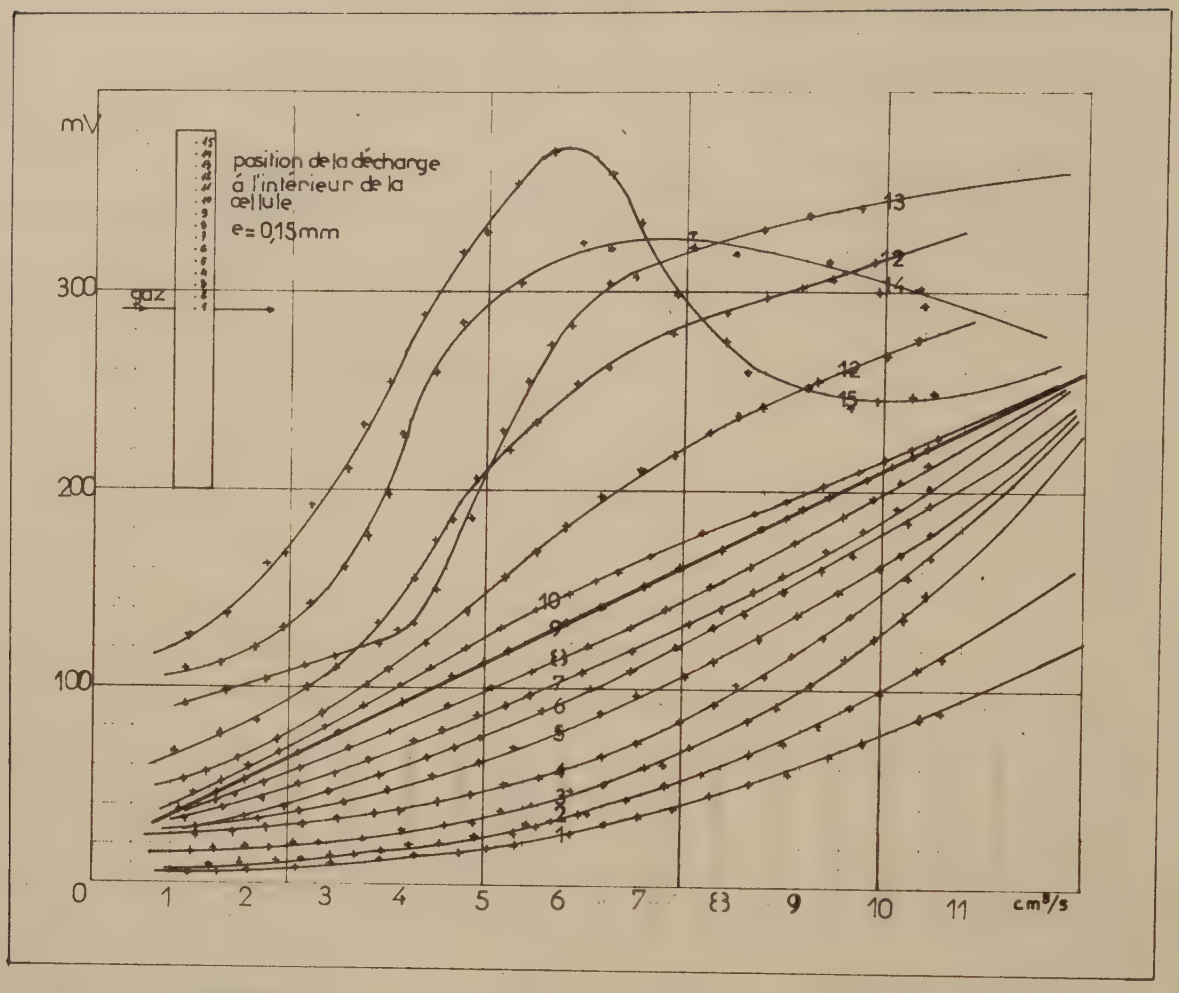


FIG. 46 Signal en fonction du débit

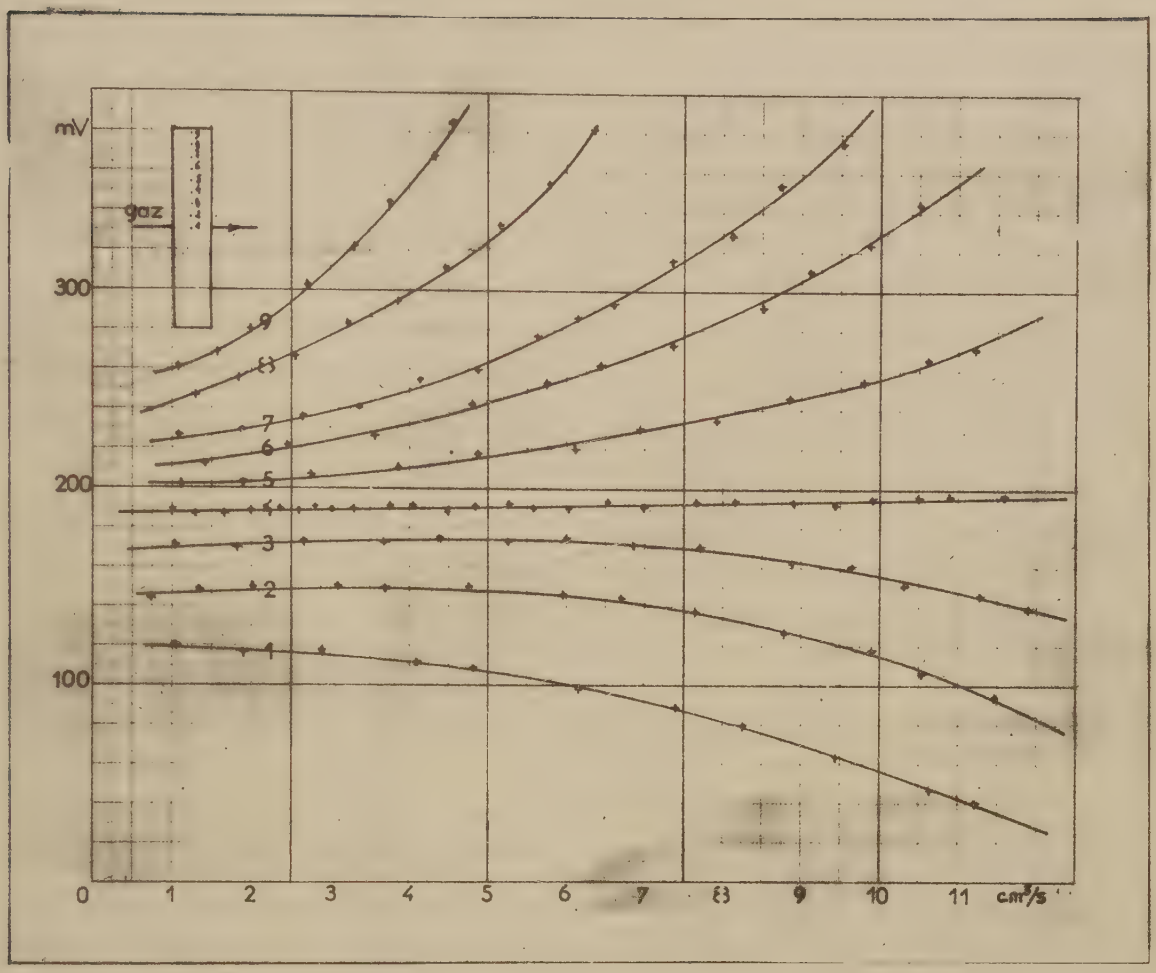


FIG. 47 Signal en fonction du débit.

cellule par un rectangle, les points notés 1, 2, 3, 4 etc... indiquant la position de la décharge. Le point 1 signifie que le plasma se situe dans le flux direct du gaz. La distance entre deux positions est égale à 0,3 mm. Le volume correspondant à la figure 47 est de 5 cm^3 tandis que celui correspondant à la figure 46 est de 9 cm^3. Ces deux familles de courbes, complémentaires l'une de l'autre, montrent la variété des résultats imprévisibles à priori. Elles sont données à titre d'exemples parmi un grand nombre de résultats correspondant à des volumes variant de 1 à 10 cm^3. On se place en décalage de zéro électrique pour le début de la série des positions 1, 2, 3 etc. au cas où le signal risque de partir en négatif à l'enregistrement. Une fois la bonne position déterminée il est possible de compenser ce décalage du zéro électrique initial. Nous choisissons pour la suite des analyses un volume de 5 cm^3, la décharge se trouvant à 0,9 mm du flux direct des gaz (position 4 de la figure 47), le système étant insensible aux variations de débit.

III.3.3. Influence de la température et de l'humidité.

On doit souligner le fait que la température n'a pas d'influence directe sur la détection. En effet, si la ligne de base est affectée par la variation de la température - ce qui est logique puisque l'oscillateur haute fréquence se trouve dans l'enceinte qui contient la cellule - le pic chromatographique ne varie pas comme le montrent les chromatogrammes des figures 48 et 49. Le travail en température programmée est alors possible ce qui est un point très important car à l'heure actuelle cette méthode est de plus en plus employée.

Suivant la nature du matériau constituant les électrodes l'échauffement dû à la décharge est différent. On remarque aussi sur la figure 48 que la variation de cet échauffement dû au passage d'un couple d'électrodes constitué d'une tige filetée de laiton et d'une tige filetée d'acier à un autre couple d'électrodes formé uniquement de tiges de laiton n'entraîne aucune modification du pic chromatographique.

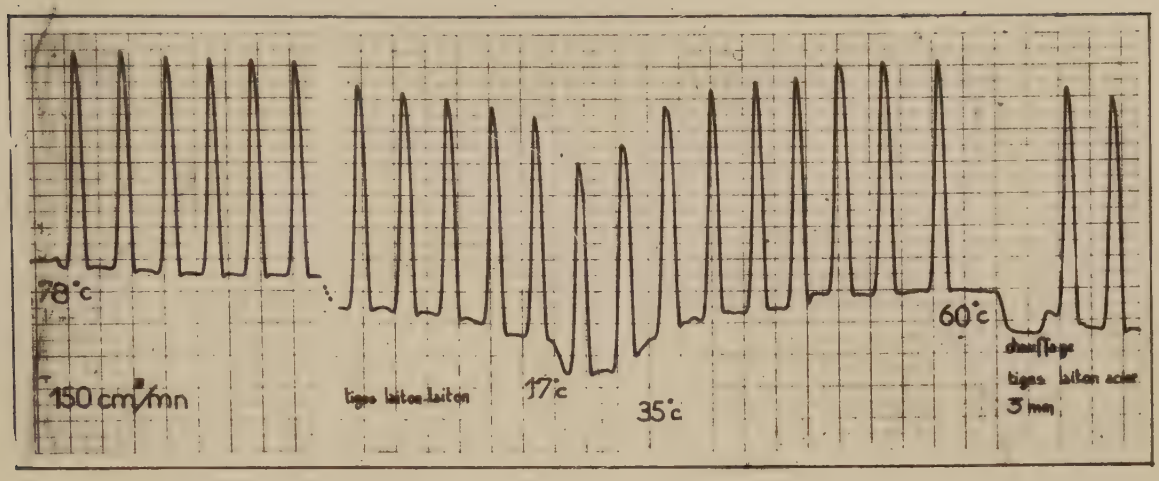
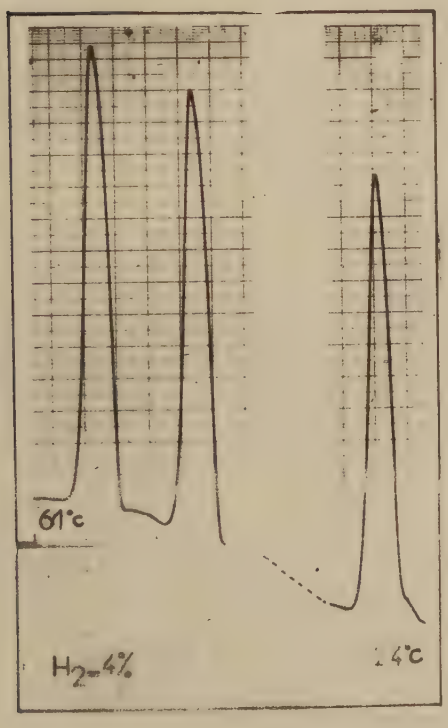


FIG. 48 Etude du signal en fonction de la température.



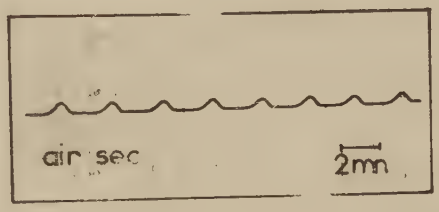


FIG. 50

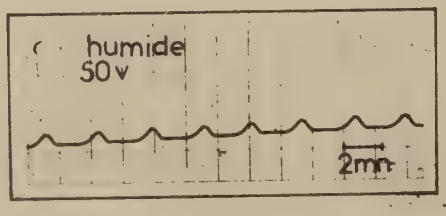


FIG. 51

FIG. 50,51 Etude de l'influence de l'humidité.

FIG. 49 Etude du signal en fonction de la température pour l'hydrogène.

Nous ne constatons de même aucune variation de ce pic en fonction de la température pour un corps à haute conductibilité thermique tel que l'hydrogène (Figure 49).

Pour montrer l'insensibilité du détecteur à l'humidité nous avons fait barboter de l'air dans de l'eau bouillante avant de l'envoyer dans la chambre d'introduction du chromatographe. On effectue des introductions successives de mélanges de teneurs croissantes en vapeur d'eau. La comparaison de l'analyse obtenue dans ce cas avec celle correspondant à de l'air parfaitement sec permet d'être assuré que l'humidité n'aura aucune influence sur des analyses de pureté des gaz (Figures 50 et 51).

III.3.4. Présentation d'analyses obtenues avec cette cellule.

Avec toutes les améliorations apportées, nous avons aussi une excellente sensibilité avec l'argon comme gaz vecteur. Ceci est peut-être dû au fait que l'on atteint l'état métastable de ce gaz et qu'un nombre supplémentaire de molécules, neutres auparavant, sont excitées et favorisent l'ionisation par degré.

Les minima détectables, obtenus à partir des chromatogrammes des figures 52, 53 et 54 et rassemblés dans le tableau X ci-après, montrent que le gaz vecteur argon peut être employé pour des analyses intéressant particulièrement l'industrie.

La comparaison des différents minima détectables obtenus avec les deux gaz vecteurs, l'hélium ou argon, dans le cas de cette version de la cellule, a été reportée dans la conclusion générale de ce mémoire.

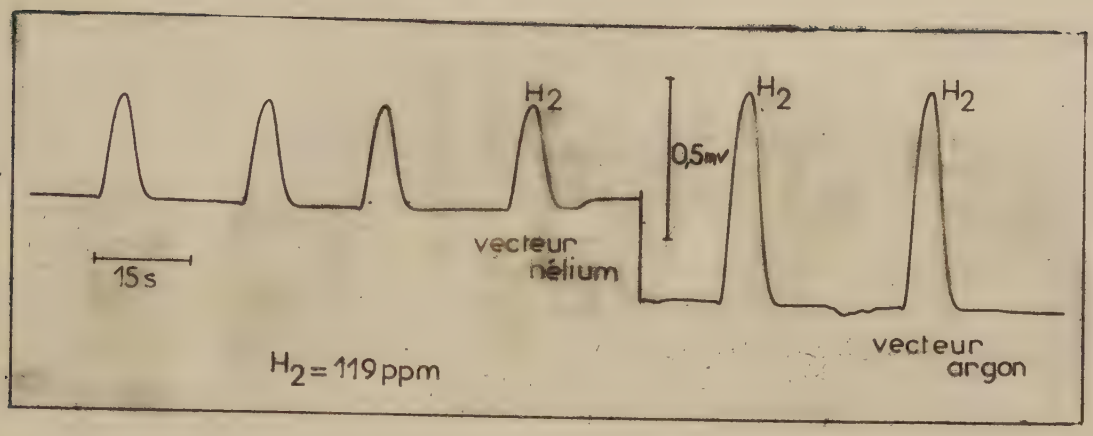


FIG. 52 Analyse d' H_2.

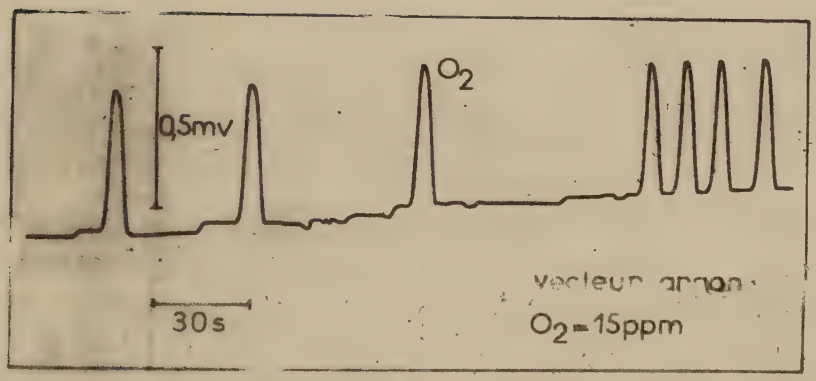


FIG. 53 Analyse d' O_2.

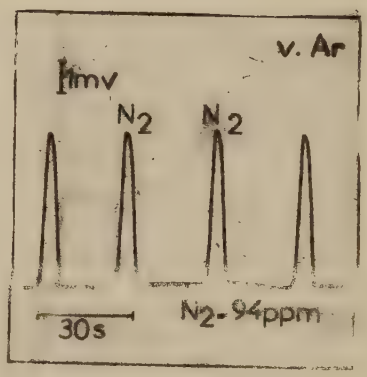


FIG. 54 Analyse d' N_2.

TABLEAU X

Minima détectables avec l'argon comme gaz vecteur.

Chromatogramme	Gaz	C_i ppm	h mm	H mm	M_D ppm
Figure 52	H_2	119	0,5	68	1,68
Figure 53	O_2	15	0,5	44	0,34
Figure 54	N_2	94	0,5	48	2,14

La sensibilité de notre appareil est telle que l'on peut envisager de déterminer le taux de pureté d'un gaz.

Prenons, par exemple, le cas de l'hélium.

La figure 55 reproduit un chromatogramme correspondant à un échantillon d'hélium U non purifié, le gaz vecteur étant de l'hélium pur. On obtient deux pics principaux identifiés comme étant ceux de l'oxygène et de l'azote après recyclage.

Est-il possible de penser que l'air détecté comme l'impureté principale de l'hélium provienne d'un mauvais fonctionnement du robinet introducteur ?

Deux moyens sûrs peuvent être utilisés. Le premier consiste évidemment à contrôler l'étanchéité de l'introduction (Hélitest). Le deuxième consiste au contraire à prendre un robinet introducteur défectueux et à examiner ce qui se passe en recyclant l'effluant. L'exemple le plus frappant

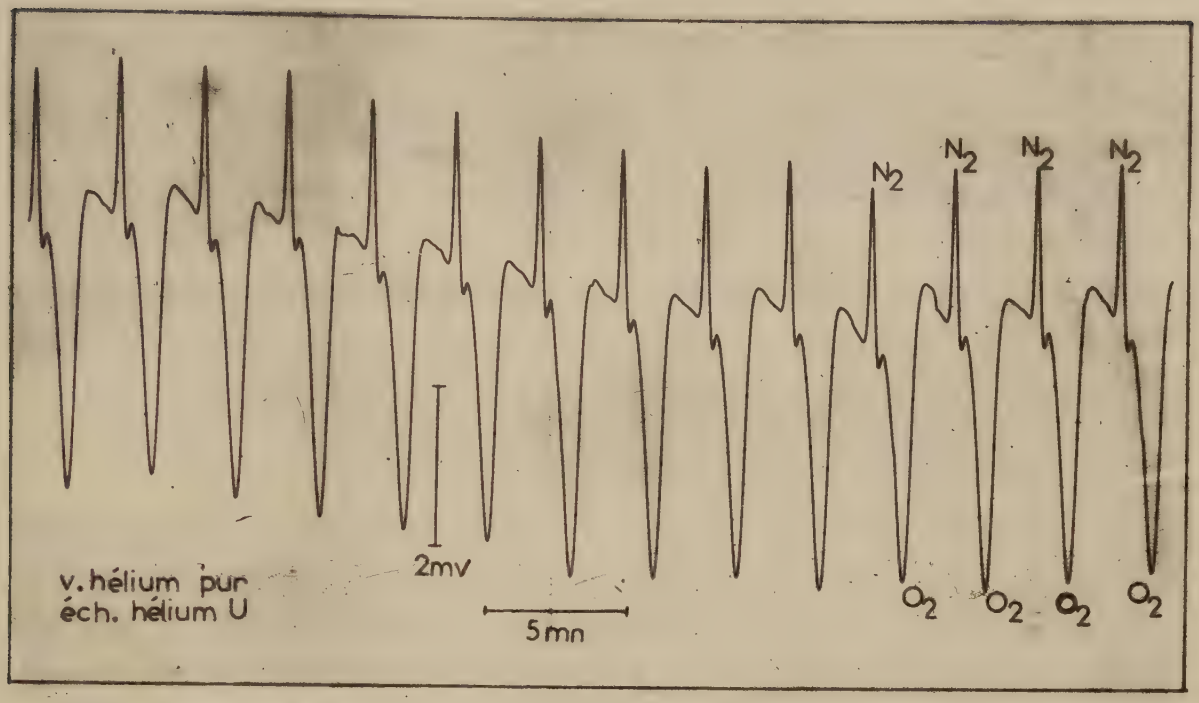


FIG. 55 Analyse des impuretés en O_2 et N_2 dans l'hélium U par recyclage de l'échantillon.

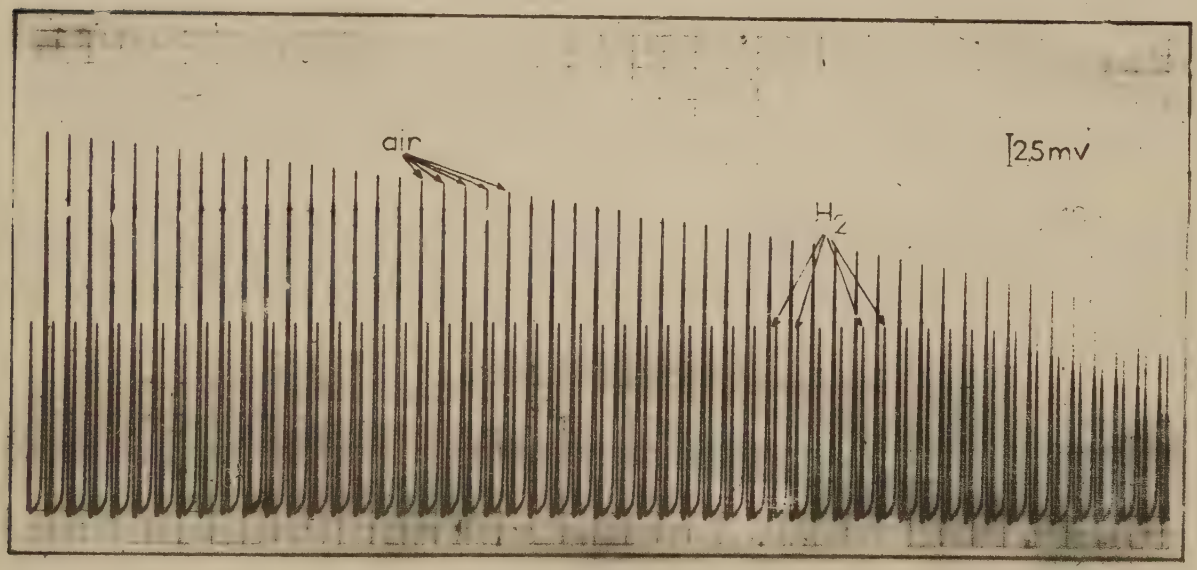


FIG. 56 Test d'étanchéité du robinet introducteur par recyclage de l'échantillon.

en est donné par le chromatogramme de la figure 56. On remarque en effet que, lors d'une analyse cyclique, la teneur en hydrogène du mélange initial est pratiquement invariable, mais que, par contre, la présente d'air dûe au fonctionnement défectueux du robinet introducteur se manifeste progressivement, ce qui traduit une admission permanente.

C'est pourquoi,on peut affirmer que dans le chromatogramme de la figure 55,les deux pics proviennent bien de l'hélium U lui-même et non d'une introduction défectueuse car alors, comme dans le cas précédent, nous verrions les deux pics croître pendant toute la durée de l'analyse.

Pour identifier l'azote, il suffit d'employer le même procédé que lors de la purification. L'échantillon, avant d'être introduit dans le chromatographe, passe dans une colonne de tamis moléculaire plongée dans de l'azote liquide. L'adsorption de l'azote est particulièrement visible dans la figure 57 (disparition du pic).

Pour identifier la présence d'oxygène il suffit de couper le chauffage du four qui contient le tube rempli de cuivre divisé (voir II.4.) du côté du gaz vecteur et du côté de l'échantillon, puis d'injecter une petite quantité d'azote. Le pic d'azote devient très grand masquant ainsi la concentration qui provient de l'hélium U et le cuivre ne retenant plus l'oxygène, celui-ci réapparaît petit à petit (Figure 58).

Les concentrations de ces deux impuretés principales sont estimées, d'après les courbes d'étalonnage à 3,95 ppm pour l'azote et 1,02 ppm d'oxygène.

Pour terminer, signalons enfin l'analyse de la figure 59, dans laquelle deux bouteilles d'hélium U se trouvent employées, l'une en échantillon et l'autre en vecteur. Le pic qui apparaît est donc égal à la différence du taux d'impureté entre les deux gaz, essentiellement à leurs teneurs respec-

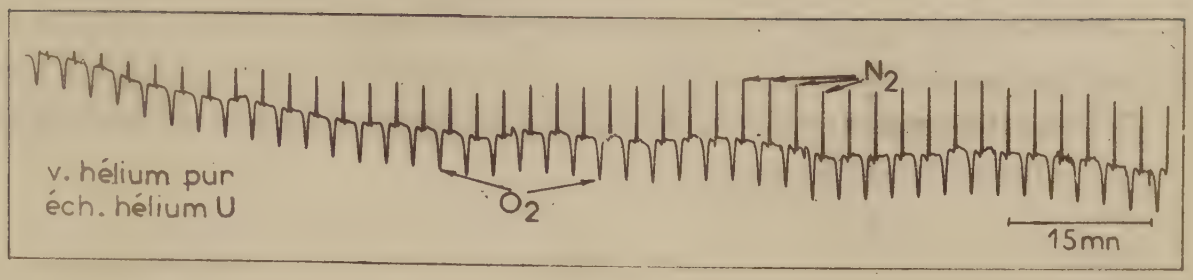


FIG. 57 Identification de l'azote dans l'analyse des impuretés de l'hélium U.

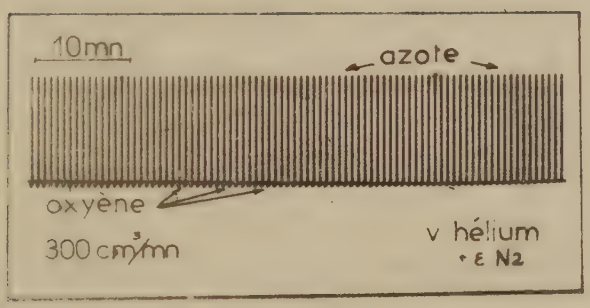


FIG. 58
Identification de l'azote et de l'oxygène dans l'analyse des impuretés de l'hélium U.

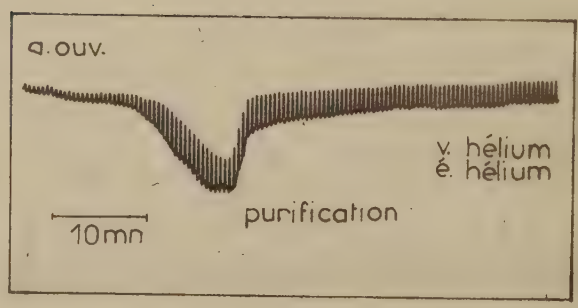


FIG. 59
Différence d'impuretés entre deux bouteilles d'hélium U.

tives en air ; il fournit un minimum détectable de 0,01 ppm. Ceci prouve l'extrême sensibilité de ce détecteur à ionisation par haute fréquence, car le fait de purifier chacun des gaz, d'une manière presque parfaite, conduit à une différence d'impureté extrêmement faible entre ces deux gaz, encore visible sur le chromatogramme.

CONCLUSION

Nous venons de présenter le principe et quelques prototypes d'un détecteur à ionisation par haute fréquence dont la mise à l'étude avait pour objet la réalisation d'un appareil de haute sensibilité pour l'analyse par chromatographie des principaux gaz industriels (He, H_2, Ar, O_2, N_2, CO, CO_2 etc ...), notamment sous forme de traces, et de grande sensibilité pour son utilisation en chromatographie industrielle automatique.

Nous avons plus particulièrement étudié trois types de cellule à ionisation et nous avons déterminé les principales propriétés de ce type de détection.

Tout d'abord, la première cellule constituée de deux électrodes de platine en forme de disques minces, placées à l'intérieur d'une petite enceinte de verre, nous a montré la bonne stabilité du signal chromatographique malgré des variations importantes du débit du gaz vecteur. Bien que la sensibilité soit déjà supérieure à celle obtenue avec la détection par conductibilité thermique, le manque de rigidité de cette réalisation initiale ainsi que l'écoulement turbulent des gaz à l'intérieur de la chambre d'ionisation, nous a amené à construire et étudier un autre type de cellule, taillée dans un bloc de plexiglas.

Ce nouveau prototype comprend deux électrodes en forme de disques épais et très rigides dont l'écartement est réglable grâce à deux vis micrométriques. Il présente toutes les qualités requises pour la réalisation d'analyses de traces de gaz mais on est cependant limité par sa durée de vie car la décharge haute fréquence s'effectuant à quelques centièmes de millimètre du plexiglas, l'échauffement qui en résulte peut, à la longue, détériorer la paroi.

C'est pourquoi nous avons réalisé une troisième version de la chambre d'ionisation qui offre les deux particularités suivantes :

- Les électrodes, constituées de tiges filetées, peuvent être de nature et de géométrie différentes.

- Le volume intérieur, variable, permet de placer la zone ionisée hors du flux direct du gaz.

L'étude systématique des tensions d'amorçage et d'entretien de la décharge en fonction de la fréquence a permis de mettre en évidence l'existence d'une plage, comprise entre 95 et 115 MHz, pour laquelle ces tensions étaient minimales. C'est cette plage qui confère au plasma sa meilleure stabilité. Par ailleurs, les mesures électriques illustrant l'interprétation qualitative que nous avons élaborée du mécanisme de réponse du dispositif ont fait apparaître une sensibilité accrue dans la même région de fréquences.

Enfin, nous avons pu mettre en évidence, sur cette dernière version, un comportement tout à fait satisfaisant de l'appareil insensible à la fois à l'humidité, aux variations de température et aux variations de débit du gaz, si l'on choisit convenablement la position de la décharge.

Nous nous sommes attachés, principalement, à l'élaboration d'une méthode simple et commode d'analyse en chromatographie industrielle automatique et, si nous avons pu déterminer les caractéristiques électriques essentielles de la mesure, il est certain qu'une étude plus approfondie, au niveau corpusculaire des phénomènes mis en jeu, devrait permettre d'élucider complètement la contribution particulière de chacun des divers paramètres.

Du point de vue de l'exploitation, si l'on veut numériser le signal de sortie, il sera plus avantageux d'utiliser la variation de fréquence, plutôt que celle du courant plaque pour afficher la concentration

du soluté : à cet effet, nous avons donné le moyen simple de trouver les conditions de fonctionnement idéal qui amèneraient une bonne linéarité en fréquence. Enfin, toujours sur le plan pratique, on peut envisager l'utilisation d'un oscillateur à transistor, mais les expériences que nous avons faites pendant plusieurs mois sur notre dispositif à tube nous ont donné déjà toute satisfaction du point de vue de sa fiabilité.

Les chromatogrammes que nous avons retenus à titre d'exemple, sur un grand nombre d'analyses effectuées, font ressortir des minima détectables extrêmement faibles, le plus souvent de l'ordre d'une partie par million :

	Vecteur Hélium	Vecteur Argon
Air	0,1 ppm	0,1 ppm
He	-	1,7 ppm
H_2	0,9 ppm	1,7 ppm
Ar	0,8 ppm	-
O_2	0,1 ppm	0,3 ppm
N_2	0,6 ppm	2,1 ppm
CO	0,3 ppm	0,6 ppm
CO_2	0,3 ppm	0,6 ppm
SO_2	0,1 ppm	0,2 ppm
CH_4	2 ppm	5 ppm
C_2H_6	1 ppm	6 ppm
C_3H_8	3 ppm	7 ppm

Les meilleures performances sont obtenues grâce à l'emploi de l'hélium comme gaz vecteur, mais il faut remarquer que l'argon en fournit aussi d'excellentes pour une utilisation industrielle du procédé.

Par une analyse en différentiel, on peut envisager un contrôle en continu de fabrication d'hélium U ou d'argon U jusqu'à concurrence de 0,01 ppm d'impureté dans ces gaz.

Ainsi, notre dispositif se révèle de 5 à 10 fois plus sensible que les différents appareils de détection à ionisation par haute fréquence dont les résultats ont été publiés à ce jour et il est certain que le progrès réalisé par rapport au détecteur à conductibilité thermique est bien plus élevé encore puisque, dans ce cas, le seuil de détection est de l'ordre de 100 ppm.

Le détecteur que nous venons d'étudier, à la fois stable, sensible, fidèle et linéaire, pourra trouver des applications, particulièrement importantes, telles que :

- l'analyse des fumées de combustion

- l'analyse des gaz en sidérurgie

- la détermination du taux de pureté des gaz etc ...

D'autre part, bien que le détecteur à ionisation de flamme donne de meilleures sensibilités pour les hydrocarbures, il ne permet pas le dosage de gaz tels que He, H_2, Ar, O_2, N_2, CO, CO_2, SO_2 ce qui confère au système de détection par ionisation haute fréquence que nous proposons une plus grande universalité d'emploi.

BIBLIOGRAPHIE

(1) MERRIT Jr (C.) et WALSH (J.T.) - Anal. Chem. 34 903 (1962).
(2) KAISER (R.) - Z. Anal. Chem. 205 284 (1964).
(3) CASU (B.) et CAVALLOTTI (L.) - Anal.Chem. 34 1514 (1962).
(4) MARTIN (A.E.) et SMART (J.) - Nature 175 422 (1955).
(5) FRANC (J.) et JOKL (J.) - Chem. Listy 52 276 (1958).
(6) JOHN (H.) et TAYLOR (J.) - Anal.Chem. pg 557-559 (Nov. 1968).
(7) GOHLKE (R.S.) - Anal.Chem. 31 535 (1959).
(8) GOHLKE (R.S.) - Anal.Chem. 34 1332 (1952).
(9) DORSEY (J.A.), HUNT (R.H.) et O'NEAL (M.J.) - Anal.Chem. 35 511 (1963)
(10) Mc FADDEN (W.H.) et De DAY - Anal.Chem. 36 2362 (1964).
(11) RY HAGE (R.) - Anal.Chem. 36 759 (1964).
(12) WATSON (J.T.) et BIEMANN (K.) - Anal.Chem. 36 1135 (1964).
(13) WATSON (J.T.) et BIEMANN (K.) - Anal.Chem. 37 844 (1965).
(14) LIPSY (S.B.), HORWATH (C.G.) et Mc MURRAY (J.) - Anal.Chem. 38 1585 (1966).
(15) BECKER (E.W.) - Séparation des isotopes,pg360 H. LONDON Ed. Newnes Londres (1961).
(16) VARADI (P.F.) et ETTREK - Anal.Chem. 34 1417 (1962).
(17) BOULET, BUZON, ROUSSEL - Réunion de la Sté Chimique Belge groupe II S_3 729 pg 227.231.
(18) EUSTACHE (H.), GUILLEMIN (C.) et AURICOURT (F.) Bul.Soc.Ch. 1386 (1965).
(19) GOFORTH (R.) et HARRIS (W.) - 7e Symposium Copenhague (1968).
(20) WOLFGANG (R.) et ROWLANDS (F.S.). Anal.Chem. 30 903 (1958).
(21) MASON (L.M.), BUTTON (H.J.) et BAIR (L.R.) J.of Gas Chromatog. 2 322 (1959).
(22) BLY HOLDER (G.) - Anal.Chem. 32 572 (1960).
(23) MOUSE BOISE et DAYCKAERTS (G.) - J.of Gas Chromatog. 1.200 (1958).
(24) BOETTNER (E.A.) et DALLOS (F.C.) - J.of Gas Chromatog. 3 190 (1965).
(25) STOCKDALE (J.A.), HURST (G.S.) et CHRITOPHOROU (L.G.) - Nature 203 1270 (1964
(26) BARNEY (J.E.), STANLEY (C.W.) et COOK (C.E.) - Anal.Chem. 35 2206 (1963).
(27) GUDZINOWICZ (B.J.) et CLARK (S.J.) - J. of Gas Chromatog. 2 335 (1964).
(28) KARMEN (A.) - Anal.Chem. 36 1416 (1964).

(29) KARMEN (A.) et GIUFFRIDA (L.) - Nature 201 1204 (1964).
(30) CREMER (E.) - J. of Gas Chromatog. 5 329 (1967).
(31) BRAMAN (R.S.) - Anal. Chem. 38 735 (1966)
(32) SCHMAUCH (L.J.) et DINERSTEIN (R.A.) - Anal.Chem. 32 343 (1960).
(33) RAY (N.H.) - Nature 184 54 (1959).
(34) TSEDERBERG (N.V.) - Thermal conductivity of Gas and Liquids M.I.T. Press Cambridge (1965).
(35) BUI AI, FIEUX (R.), GIRALT (G.) et LACOSTE (R.) Brevet C.N.R.S. n° PV 22 150 (1965).
(36) RYCE (S.A.) et BRYCE (W.A.) - Nature 179 541 (1957).
(37) HINCKLE (E.A.), TUCKER (H.C.), WALL (R.F.) et COMBS (J.F.) Gas Chrom. I.S.A. pg 55-63 Academic Press (1963).
(38) LOVELOCK (J.E.) - Anal.Chem. 33 162 (1862).
(39) HARTLEY (J.) et PRETORIUS (V.) - Nature 178 1244 (1956).
(40) PITKETHLY (R.C.) - Anal.Chem. 30 1309 (1958).
(41) FISHER (E.R.) et Mc CARTY (M.) - Anal.Chem. 37 1208 (1965).
(42) EVANS (G.L.) - Anal.Chem. 40 pg 1142 (Juin 1968).
(43) FIELDS (F.H.) et FRANKLIN (J.L.) - Electron Impact Phenomena and the Properties of gaseous Ions. New York Academic (1957).
(44) LOVELOCK (J.E.) - J. of Gas Chromatog. 1 35 (1958).
(45) KARMEN (A.), BOWMAN (L.) et GIUFFRIDA (L.) - J.of Gas Chromatog. 9 13,20 (1962).
(46) TAYLOR (M.P.) - J. of Gas Chromatog. 9 28,33 (1962).
(47) MIKIYA YAMANE - J. of Gas Chromatog. 9 162 172 (1962)
(48) ANDREW (T.D.), PHILIPS (C.S.G.) et SEMBYEN (JA)-J.of Gas Chromatog. 1 27 (1963).
(49) GOLBAUM (T.J.), DOMANSKI et SCHLOEGEL (E.L.) J. of Gas Chromatog. 394 - 396 (Juillet 1968).
(50) BERRY (R.) - Nature 188 579 (1960).
(51) BOURKE (P.J.), DAWSON (R.W.) et DENTON (W.H.) - J. of Gas Chromatog. 14 387 (1964).
(52) BOYD (C.M.)et MEYER (A.S.) - Rep AEC ORNL 3619 Reprint File 309,360 (1964).
(53) ELLIS (J.F.) et FORREST (C.W.) - Anal.Chim.Acta. 24 329 (1961).
(54) WISEMAN (W.A.) - Nature 190 1187 (1961).
(55) WILLIS (V.) - Nature 184 894 (1959)

(56) HARTMANN (C.H.) et DIMICK (K.P.)- J. of Gas Chromatog. 163, 167 (Mai 1966).
(57) LOVELOCK (J.E.) - Anal. Chem. 33 162,178 (1961).
(58) LANDOWNE (R.A.) et LIPSY (S.R.) - Anal.Chem. 34 726,730 (1962).
(59) LOVELOCK (J.E.) - Nature 187 49 (1960).
(60) LOVELOCK (J.E.) - Nature 189 729 (1961).
(61) LOVELOCK (J.E.) et GREGORY (N.L.) - Gas Chromatog. I.S.A. pg 219.229 Academic Press (1962).
(62) LOVELOCK (J.E.) et ZLATKIS (A.) - Anal.Chem. 83 1958 (1961).
(63) DEVAUX (P.) et GUIOCHON(G.)-Bull. Soc. Chim. 4 1404 (1966).
(64) DEVAUX (P.) et GUIOCHON (G.) - Bull. Soc. Chim. 5 341 (1967).
(65) NUNNI KHOVEN (R.) - Trennethoden Heildelberg pg 79. Springer Verlag (1968).
(66) DESTY (D.H.), GEACH(C.J.) et GOLDUP (A.) - Gas Chromatography pg 46. Butterworth ed. Londres (1960).
(67) ONGKIE HONG (L.) - Gas Chromatography pg 7. Butterworth ed. Londres (1960).
(68) ETTRE (L.S.) - J. of Gas Chromatog. 8 525 (1962).
(69) ETTRE (L.S.) et KABOT (F.J.) - J. of Gas Chromatog. 11 114 (1963).
(70) MOORE (J.L.), RICHARDSON (T.) et AMUNDSIN (C.H.) - J. of Gas Chromatog. 2 318 (1964).
(71) POLLARD (F.H.), NICKLESS (G.) et EVERED (S.) - J. of Gas Chromatog. 14 1 (1964)
(72) LENGYEL (B.), GARZO (G.) et FRITZ (D.) - J. of Gas Chromatog. 24 8 (1966).
(73) ETTRE (L.S.), CONDON (R.D.),KABOT (F.J.) et CIEPLINSKI (E.W.) - J. of Gas Chromatog. 13 305 (1964).
(74) Mc WILLIAM (I.G.) et DEWAR (R.A.) - Nature 181 760 (1958).
(75) Mc WILLIAM (I.G.) et DEWAR (R.A.) - Gas Chromatography pg 142 - Butterworth ed. Londres (1958).
(76) HARLEY (J.), NEL (W.) et PRETORIUS (V.) - Nature 181 177 (1958).
(77) ZADO (F.M.) et JUVET (R.S.) - Anal.Chem. 38 569 (1966).

(78) LEWIS (B.) et VON ELBE (G.) - Combustion Flames and.Explosion of Gases pg 206 Ac.Press ed.New York (1951).
(79) STERNBERG (J.C.), GALLAWAY (W.S.) et JONES (D.T.L.) - Gas Chromatography pg 231 - 267 Ac. Press (1962).

(80) GRIFFITHS (J.), JAMES (D.), PHILLIPS (C.) - Analyst 77 897 (1952).
(81) GRANIER (J.) - Les Diélectriques - ed. Dunod (1948).
(82) CHIEN JEN YUAN - J. Chem. Educ. 24 494 (1947).
(83) BLAEDEL (W.O) et MALMSTADT (H.V.) - Anal. Chem. 22 734 (1952).
(84) CHENOT (M.) - J. Phys. Radium 16 54,101 (1955).
(85) CHENOT (M.) - J. Phys. Radium 17 842 (1956).
(86) CHENOT (M.) - J. Phys. Radium 18 395 (1957).
(87) TURNER (D.W.) - Nature 181 1265 (1958).
(88) KARMEN (A.) et BOWMAN (R.L.) - Ann. N.York Acad. Sci. 72 714 (1959).
(89) KARMEN (A.) et BOWMAN (R.L.) - Gas Chromatography and I.S.A. Symposium 1959 Academic Press (1961).
(90) HAMPTON (W.C.) - J.of Gas Chromatog. (Juillet 1965).
(91) WINEFORDNER (J.D.), STEINBRECHER (D.) et LEAR (W.E.) - Anal. Chem. 33 514 (1961).
(92) WINEFORDNER (J.D.), WILLIAMS (H.P. et MILLER (C.D.) - Anal. Chem. 37 161 (1965).
(93) WILLIAMS (H.P.) et WINEFORDNER (J.D.) - J. of Gas Chromatog. (Janvier 1968).
(94) LACAZE (P.) - Rapport S.N.P.A. DFV Centre de Rech. LACQ n° 479 (1966).
(95) HALL (R.M.S.) - Chem. And. Ind. 45 1829 (1961).
(96) PURNELL (J.H.) - Ann. N.York Acad. Sci. 72 592 (1959).
(97) THONEMAN (P.C.) - Nature 61, 158 (1946).
(98) MIOMIR, NIKOLIC, MILIVOJ - Bull. of the Inst. Nucl. Sc. "Borris Kidrick" 34, 29 (1953).
(99) DEGEILH (A.) - Thèse ès Sciences Physiques n° 191 Toulouse (1962).
(100) MAGNAN - Journal de miscrocopie 1 81 (1962).
(101) TAILLET (J.) - Thèse ès Sciences Physiques n° 5132 Paris (1964).
(102) VAQUIE (S.) - Thèse ès Sciences Physiques n° 350 Toulouse (1969).
(103) BACRI (J.F.) - Thèse ès Sciences Physiques n° 368 Toulouse (1969).
(104) BENOIT - CATTIN (P.) - Thèse ès Sciences Physiques n° 369 Toulouse (1969).
(105) Von HIPPEL (R.R.) - "Dielectric and Waves" John Wiley and Son's - pg 152 New York (1954).
(106) FRANCIS (G.) - "Ionization Phenomena in Gases" Butterworths Scientific Publication pg 136 Londres (1960).

(107) LORENTZ (H.A.) - "Theory of Electrons" Leipzig Tubner (1916).
(108) APPLETON (E.Y.) et CHAPMAN (F.W.) - Proc. phys. Soc. Lond. 44 196 (1932).
(109) MARGENAU (H.) - Phys. Rev. 69 508 (1946).
(110) MARGENAU (H.)- Phys. Rev. 43 297 (1948).
(111) MARGENAU (H.) et HARTMAN (L.M.) 73 307 (1948).
(112) CIORASCU (F.) - Studiï si cercertari de fizica n° 1 Juillet Décembre (1950
(113) ALLIS (W.P.) et ROSE (D.J.) - Phys. Rev. 93, 84 (1954).
(114) BROWN (S.C.) - Hanbuch der Physik Springer Verlag Berlin 21 381 (1956).
(115) SALMON (J.) - Thèse ès Sciences Physiques n° 3829 Paris (1957).
(116) LOB (A.) - Nature 16a 67 (1961).
(117) VANDEPLAS (P.E.) et GOULD (R.W.) - Physica 28 357 (1962).
(118) GOULD (R.W.) - Phys. Letters 11 236 (1964).
(119) DELCROIX (J.L.) - Phys. des Plasmas Tome 2 Dunod (1966).
(120) BERNARD (L.C.) - Thèse ès Sciences Physiques n° 581 Toulouse (1967).
(121) DIMBAT - PORTER - STROSS - Anal. Chem. 28 290.297. (1956).
(122) LACAZE (P.) - Ing. et Tech. 234, 112 (1968).
(123) LACAZE (P.) et Sté CEREG - Brevet d'Invention n° PV (1970).

VU et PERMIS D'IMPRIMER .

TOULOUSE LE II Mai I970

Le Président du Conseil Transitoire

F. MATHIS